

УДК 66.092-977

## НЕСТАЦИОНАРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Бунаев Аюр Алексеевич<sup>1</sup>,  
aab70@tpu.ru

Долганов Игорь Михайлович<sup>1</sup>,  
dolganovim@tpu.ru

Долганова Ирэна Олеговна<sup>1</sup>,  
dolganovaio@tpu.ru

Юрьев Егор Михайлович<sup>1</sup>,  
emyu@tpu.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность** исследования обусловлена необходимостью увеличения производства алкенов, а также углубления понимания процесса коксообразования. Направлением развития нефтехимического комплекса и повышения эффективности процесса пиролиза является ресурсосбережение, минимизация эксплуатационных затрат и вероятности возникновения аварий.

**Цель:** разработка математической модели пиролиза бензиновой фракции, которая будет учитывать коксообразование и его влияние на кинетическую, гидродинамическую и термодинамическую составляющие процесса.

**Объект:** процесс пиролиза бензиновой фракции; динамика состава углеводородного потока и побочные процессы коксообразования.

**Методы.** Методологической основой исследования является системный анализ и метод математического моделирования. Помимо этого, применяются квантово-химические методы расчета термодинамических и кинетических параметров целевых и побочных химических реакций, протекающих при переработке углеводородного сырья, и электронно-структурные методы, основанные на теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory); методы вычислительной гидродинамики для исследования режимов движения потока и отложения частиц кокса на стенках змеевика; разработанные экспериментальные методики определения оптимального расхода углеводородного сырья и водяного пара, прогнозирования длительности межрегенерационного цикла печи пиролиза.

**Результаты.** Разработана нестационарная модель процесса пиролиза бензиновой фракции, описывающая побочный процесс коксообразования по длине пиролизного змеевика и с течением времени. С помощью модели рассчитана скорость образования слоя кокса с учетом технологических параметров и состава сырья. Расчетная скорость составляет  $3,12 \cdot 10^{-7}$  мм в секунду. Результаты также позволили получить распределение толщины слоя кокса в радиантном змеевике, что свидетельствует об ускорении побочных процессов к концу процесса. Это связано с образованием значительного количества непредельных соединений. Установлено, что изменение основных параметров имеет два противоположных эффекта. Так, с повышением температуры и давления увеличивались как выходы целевых продуктов, так и скорость роста коксового слоя. Увеличение расхода сырья приводит к снижению обоих этих параметров.

### Ключевые слова:

Пиролиз, углеводородное сырье, нестационарный режим, математическая модель, бензиновая фракция.

### Введение

В настоящее время подавляющее большинство товаров народного потребления, а также средств производства изготовлены с применением различных полимерных материалов. Наиболее распространенными среди них являются: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, а также многие другие. Для производства данных материалов применяются такие непредельные соединения, как этилен и пропилен. Наличие в них двойной связи обуславливает проведение с ними реакций полимеризации [1–3].

Таким образом, олефины в качестве сырья нефтехимической промышленности являются одним из важных факторов для роста производительных сил в целом. Поэтому необходимо как качественное улучшение, так и количественное: путем повышения выработки целевой продукции и обеспечением бесперебойной работы. Количественные и качественные показатели продукции напрямую зависят от состава пе-

рерабатываемого сырья, который, в свою очередь, определяет оптимальные технологические параметры установки производства олефинов.

Основным способом производства олефинов является пиролиз различного углеводородного сырья. Данный процесс является разложением углеводородов при высоких температурах без кислорода. Наиболее широкое применение в промышленной реализации пиролиза нашли трубчатые печи. Данный тип печей состоит чаще всего из двух взаимосвязанных секций. В верхней части расположена конвекционная секция, в которой осуществляется подача в аппарат углеводородного сырья, смешение его с водяным паром в змеевике, а также нагрев восходящими дымовыми газами. Полученная в результате этого смесь нагревается до температуры, требуемой для проведения химических превращений. Далее пароуглеводородная смесь по змеевику направляется в расположенную ниже секцию – радиантную. В данной секции тепло к змеевику и, следовательно, к реакционному

поток передается за счет радиационной теплопередачи поглощением лучистого тепла, выделяющегося при сгорании в горелках топливного газа. Данный поток энергии, таким образом, способствует протеканию целевых реакций разложения. В радиантной секции при этом находится несколько параллельных змеевиков. Введение водяного пара в конвекционной секции необходимо для того, чтобы снизить парциальное давление углеводородов. Таким образом, поскольку реакционные процессы протекают в газовой фазе, снижаются скорости побочных реакций.

Эффективность проведения пиролиза в процессе эксплуатации печи постепенно снижается вследствие образования слоя кокса на внутренних стенках радиантного змеевика. Кокс является высокоуглеродистым веществом, отложения которого образуются в результате побочных реакций полимеризации и поликонденсации непредельных соединений. Отложения кокса создают зоны термического напряжения на поверхности змеевиков, что может привести к их прогару вследствие низкой теплопроводности кокса. Возникновения прогаров являются аварийной ситуацией, которая требует остановки работы аппарата на продолжительный срок и замены всего змеевика.

На сегодняшний день повышение эффективности печей пиролиза происходит по двум основным направлениям. Первое из них заключается в усовершенствовании технологического оформления установок пиролиза [4–12]. Таким образом проводится внедрение более эффективных элементов печи: горелок, футеровок, змеевиков. Также ведутся исследования механизмов физико-химических процессов, протекающих при пиролизе [13–15]. Иной подход состоит в разработке и применении различных моделей с целью поиска оптимальных технологических параметров [16–22].

Авторы исследования [23] представили общую модель производства легких олефинов. Представленная в статье модель описывает образование этилена, пропилена и 1,3-бутадиена в результате пиролиза на алканов и циклоалканов, взятых в различных соотношениях. Однако модель была основана на экспериментальных данных лабораторной установки с неподвижным слоем, а не на промышленной установке. Также опыты проводились на смесях из чистых алканов, а не на бензиновой фракции. В [23], как и в настоящей работе, представлены зависимости выходов этилена и пропилена от температуры. Однако в [23] рассматривался диапазон от 650 до 800 °С, тогда как в настоящей работе рассматриваются более высокие значения. Таким образом, к сравнению можно привести результаты из достаточно узкого диапазона. При 800 °С выход этилена находится в пределах от 45 до 50 % мас., а для пропилена составляет примерно 15 % мас., в то время как полученные с помощью настоящей модели значения составляют 4,5 и 2,38 % мас., соответственно. Существенная разница объясняется упомянутыми выше различиями в методологии.

В [24] А. Жонг и др. представили экспериментальное и кинетическое исследование пиролиза и окисле-

ния реальной легкой нефти и ее суррогатной смеси. В данном исследовании эксперименты проводились в реакторе со струйным смешением, а не в промышленной установке. Также авторы варьируют температуру в пределах от 750 °К (476 °С) до 1100 °К (826 °С), тогда как представленная в настоящей работе модель работает в гораздо более узком диапазоне, но с несколько большим максимальным значением – от 780 до 850 °С. Так, при 800 °С в модели Жонга и др. выход этилена составил  $5,2 \cdot 10^{-4}$  % мол. и  $7 \cdot 10^{-5}$  % мол. для пропилена, в то время как в представленной в настоящей работе модели данные значения составляют 0,159 и 0,061 % мол., соответственно. Более интересным различием является снижение выхода пропилена в диапазоне от 1025 до 1100 °К.

Существует ряд принципиальных проблем, осложняющих разработку модели. Основной из них является существенное увеличение объемов необходимых вычислений с ростом числа компонентов, представленных в системе. Во-первых, это связано с тем, что определение физико-химических параметров для каждого из них является нетривиальной задачей. Во-вторых, внесение очередного компонента в систему влечет за собой введение в схему превращений нескольких реакций. Другой проблемой является учет дополнительных эффектов взаимодействия между компонентами. Например, коэффициентов бинарного взаимодействия. Наконец, нельзя исключать возникновение проблем с проверкой адекватности модели, поскольку данные с существующих установок пиролиза, с которыми необходимо проводить сравнение, могут быть неполными или же представлять коммерческую тайну.

Цель исследования: разработка нестационарной модели пиролиза бензиновой фракции и использование ее в качестве инструмента прогнозирования состояния установки пиролиза с учетом изменения физико-химических параметров, состава сырья и толщины слоя кокса с течением астрономического времени. Помимо этого, законченная модель должна дать возможность более глубокого понимания процесса коксообразования и его отложения, в том числе распределения по длине змеевика и взаимодействия с материалом стенки.

Коксообразование протекает непрерывно, поэтому пиролиз является нестационарным процессом вследствие постоянно изменяющегося сечения змеевика. Подобное изменение непосредственно влияет на гидродинамический режим течения реакционного потока, на теплоперенос от сжигаемого топлива к данному потоку и, следовательно, на кинетические параметры реакций. Таким образом, существующие стационарные модели не подходят для задач прогнозирования и, следовательно, для оптимизации, поскольку в них не учитываются постоянно меняющиеся условия химического процесса. Представленная в настоящей работе модель учитывает накопленную толщину слоя кокса за определенный период времени. Подобные нестационарные модели пиролиза еще не были представлены даже в исследованиях мирового уровня. Кроме того, модель позволяет определять зависимо-

сти скорости роста коксового слоя от различных параметров технологического режима. То есть появляется возможность сформулировать стратегию оптимизации процесса.

#### Методы и материалы

Объектом исследования является процесс пиролиза бензиновой фракции, в течение которого изменяется состав сырья и термодинамические условия процесса.

Технологическая схема промышленной установки пиролиза, расположенной на одном из нефтехимических заводов России, представлена на рис. 1.

Углеводородное сырье подается в змеевик конвекционной секции печи, которая обозначена на рис. 1 синим цветом. В данной секции сырье испаряется, а

затем нагревается до температур примерно 800–870 °С восходящими из радиантной камеры снизу дымовыми газами. Для контроля температуры в конвекционной камере, а также полноты сгорания топлива в дымоходе установлена заслонка. В определенной точке конвекционного змеевика поток углеводородов смешивается с паром разбавления. Данное смешение производится для снижения парциального давления углеводородов. Таким образом, в радиантной секции снижаются скорости побочных реакций. В конвекционной секции также имеются экономайзер и пароперегреватель. Первый предназначен для нагрева питательной воды котла-утилизатора, а второй – для получения перегретого пара высокого давления.

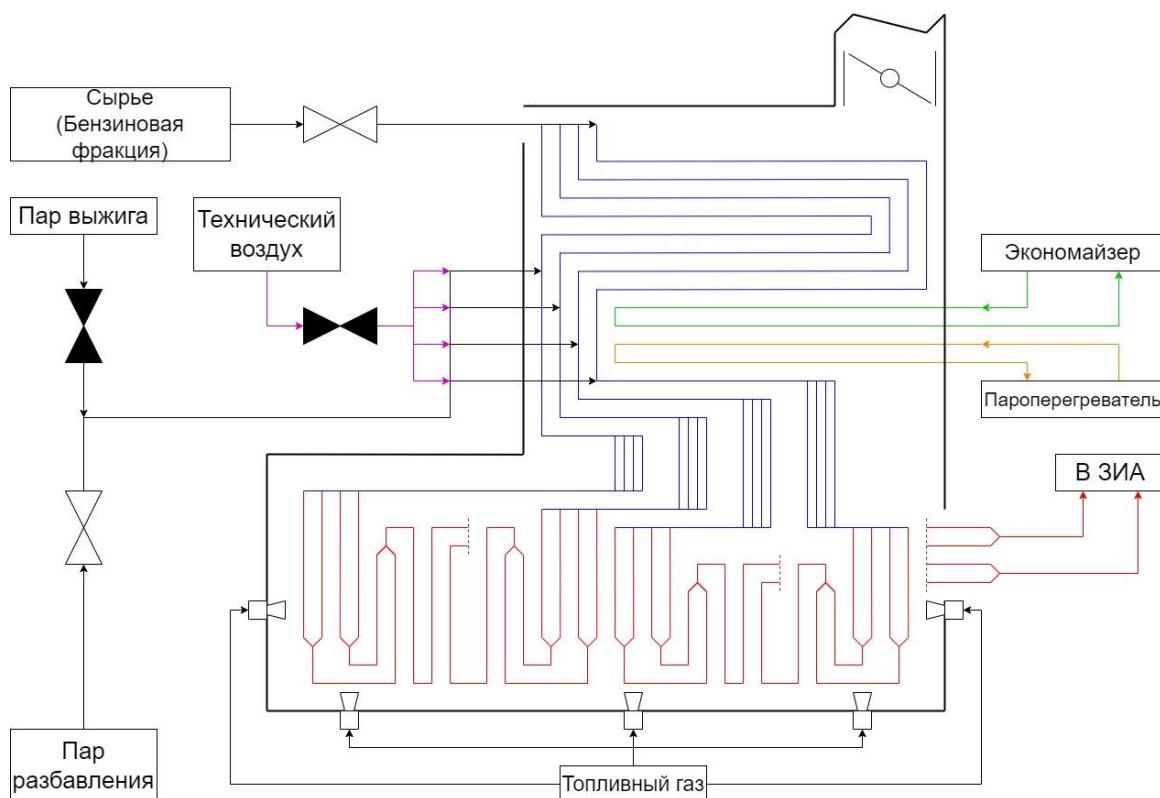


Рис. 1. Схема установки пиролиза

Fig. 1. Scheme of the pyrolysis plant

Радиантная секция предназначена для проведения процесса пиролиза в змеевиках и снабжена боковыми и подовыми горелками, позволяющими нагревать змеевик со всех сторон. В радиантной секции находятся четыре параллельных радиантных вертикальных змеевика, расположенных в одной плоскости. Паросырьевая смесь поступает в радиантную секцию по четырем трубам с внутренним диаметром 0,0748 м и длиной 10,55 м. Далее потоки объединяются парно в два потока в трубах с внутренним диаметром 0,0998 м и длиной 12,64 м. Данные трубы соединяются в один поток в трубе с внутренним диаметром 0,1374 м и длиной 46,38 м. Потоки двух змеевиков на

выходе из печи также объединяются и поступают в закалочно-испарительный аппарат (ЗИА). Таким образом, из печи пиролиза выходят два потока пирогаза.

Модель основана на формализованной схеме реакций, протекающих при пиролизе бензиновой фракции в промышленных печах. Схема представлена на рис. 2.

При этом полная схема включает 172 реакции. В табл. 1 представлены кинетические параметры основных реакций. Большинство из них – это реакции крекинга алканов, образования алкенов из углеводородных радикалов, а также образование кокса.

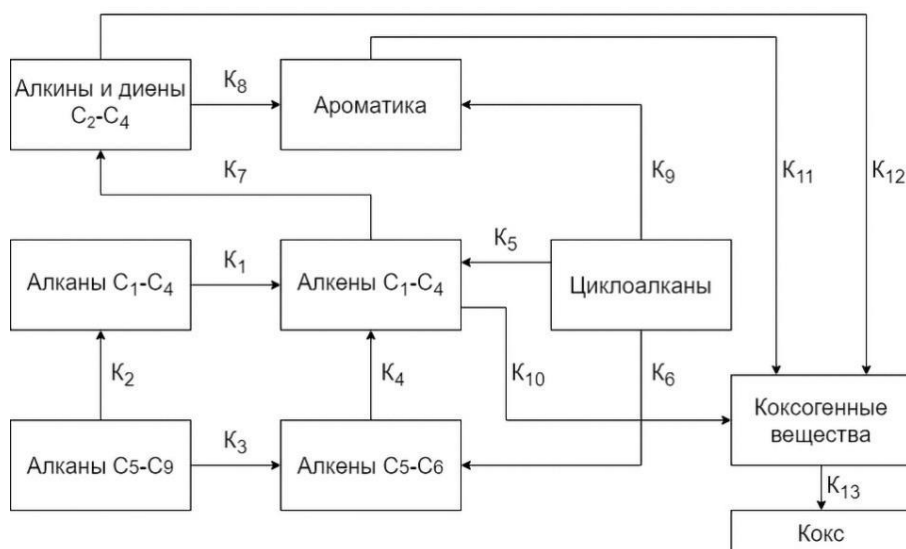


Рис. 2. Формализованная схема превращений

Fig. 2. Reactions scheme

Таблица 1. Кинетические параметры основных реакций

Table 1. Kinetic parameters of the main reactions

Реакция/Reaction	$E_a$ , кДж/моль kJ/mol	$K_0$ , $s^{-1}$ ( $s^{-1}$ )	Реакция/Reaction	$E_a$ , кДж/моль kJ/mol	$K_0$ , $s^{-1}$ ( $s^{-1}$ )
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3 \cdot$	360	$3,98 \cdot 10^{16}$	$C_5H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_3H_5 \cdot$	112,9	$3,98 \cdot 10^{13}$
$C_3H_8 \rightarrow CH_3 \cdot + C_2H_5 \cdot$	343	$6,3 \cdot 10^{16}$	$C_2H_6 + H \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + H_2$	41,4	$5,01 \cdot 10^{13}$
$n-C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_5 \cdot$ $n-C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_5 \cdot$	339	$6,3 \cdot 10^{16}$	$C_3H_8 + H \cdot \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + H_2$ $C_3H_8 + H \cdot \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + H_2$	40,1	$3,16 \cdot 10^{13}$
$n-C_4H_{10} \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$ $n-C_4H_{10} \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$	332	$5,01 \cdot 10^{16}$	$n-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow n-C_4H_9 \cdot + H_2$ $n-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow n-C_4H_9 \cdot + H_2$	37,2	$3,16 \cdot 10^{13}$
$изо-C_4H_{10} \rightarrow втор-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$ $iso-C_4H_{10} \rightarrow sec-C_3H_7 \cdot + CH_3 \cdot$	343,6	$6,3 \cdot 10^{16}$	$n-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow втор-C_4H_9 \cdot + H_2$ $n-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow sec-C_4H_9 \cdot + H_2$	30,5	$3,16 \cdot 10^{13}$
$n-C_5H_{12} \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot$ $n-C_5H_{12} \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot$	328,1	$2,51 \cdot 10^{16}$	$изо-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow iso-C_4H_9 \cdot + H_2$ $iso-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow iso-C_4H_9 \cdot + H_2$	40,1	$3,98 \cdot 10^{13}$
$изо-C_5H_{12} \rightarrow втор-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot$ $iso-C_5H_{12} \rightarrow sec-C_3H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot$	324	$5,01 \cdot 10^{16}$	$изо-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow трет-C_4H_9 \cdot + H_2$ $iso-C_4H_{10} + H \cdot \rightarrow tert-C_4H_9 \cdot + H_2$	25,1	$3,98 \cdot 10^{13}$
$C_4H_8 \cdot \rightarrow C_3H_5 \cdot + CH_3 \cdot$	309,3	$2 \cdot 10^{16}$	$C_2H_6 + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_5 \cdot + CH_4$	49,3	$7,94 \cdot 10^{11}$
$C_4H_6 \cdot \rightarrow 2C_2H_3 \cdot$	397,1	$1 \cdot 10^{15}$	$C_2H_3 \cdot + C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$	62,7	$1 \cdot 10^{12}$
$2 C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 \cdot + втор-C_3H_7 \cdot$ $2 C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 \cdot + sec-C_3H_7 \cdot$	259,2	$1 \cdot 10^{15}$	$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow втор-C_3H_7 \cdot + CH_4$ $C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow sec-C_3H_7 \cdot + CH_4$	40,1	$6,3 \cdot 10^{11}$
$CH_4 \rightarrow CH_3 \cdot + H \cdot$	449,8	$6,3 \cdot 10^{16}$	$5C_2H_4 \rightarrow C_{10}H_8 + 12H \cdot$	461,1	$1,26 \cdot 10^9$
$n-C_6H_{14} \rightarrow 2n-C_3H_7 \cdot$ $n-C_6H_{14} \rightarrow 2n-C_3H_7 \cdot$	332,3	$5,01 \cdot 10^{15}$	$n-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow втор-C_4H_9 \cdot + CH_4$ $n-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow sec-C_4H_9 \cdot + CH_4$	38,4	$1,26 \cdot 10^{12}$
$n-C_6H_{14} \rightarrow n-C_4H_9 \cdot + C_2H_5 \cdot$ $n-C_6H_{14} \rightarrow n-C_4H_9 \cdot + C_2H_5 \cdot$	332,3	$1 \cdot 10^{16}$	$изо-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow iso-C_4H_9 \cdot + CH_4$ $iso-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow iso-C_4H_9 \cdot + CH_4$	45,1	$2,51 \cdot 10^{12}$
$2-M-C_5H_{11} \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + втор-C_3H_7 \cdot$ $2-M-C_5H_{11} \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + sec-C_3H_7 \cdot$	328,1	$1 \cdot 10^{16}$	$изо-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow трет-C_4H_9 \cdot + CH_4$ $iso-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow tert-C_4H_9 \cdot + CH_4$	28,4	$3,98 \cdot 10^{11}$
$3-M-C_5H_{11} \rightarrow C_2H_5 \cdot + втор-C_4H_9 \cdot$ $3-M-C_5H_{11} \rightarrow C_2H_5 \cdot + sec-C_4H_9 \cdot$	324	$1 \cdot 10^{16}$	$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + CH_4$ $C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_3H_7 \cdot + CH_4$	46	$1 \cdot 10^{12}$
$C_2H_5 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H \cdot$	165,5	$7,94 \cdot 10^{13}$	$C_3H_5 \cdot + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + C_2H_5 \cdot$	62,7	$1 \cdot 10^{12}$
$n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$ $n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_2H_4 + CH_3 \cdot$	140	$3,98 \cdot 10^{13}$	$C_3H_8 + C_3H_5 \cdot \rightarrow втор-C_3H_7 \cdot + C_3H_6$ $C_3H_8 + C_3H_5 \cdot \rightarrow sec-C_3H_7 \cdot + C_3H_6$	71	$2,51 \cdot 10^{11}$
$n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$ $n-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	140	$3,98 \cdot 10^{13}$	$n-C_5H_{12} + H \cdot \rightarrow n-C_5H_{11} \cdot + H_2$ $n-C_5H_{12} + H \cdot \rightarrow n-C_5H_{11} \cdot + H_2$	34,3	$6,3 \cdot 10^{13}$
$втор-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$ $sec-C_3H_7 \cdot \rightarrow C_3H_6 + H \cdot$	172,6	$2 \cdot 10^{14}$	$n-C_5H_{12} + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_5H_{11} \cdot + CH_4$ $n-C_5H_{12} + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_5H_{11} \cdot + CH_4$	42,2	$3,98 \cdot 10^{12}$
$n-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$ $n-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5 \cdot$	136,7	$2,51 \cdot 10^{13}$	$n-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_4H_9 \cdot + CH_4$ $n-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow n-C_4H_9 \cdot + CH_4$	45,1	$1,26 \cdot 10^{12}$
$втор-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$ $sec-C_4H_9 \cdot \rightarrow C_3H_6 + CH_3 \cdot$	137,9	$5,01 \cdot 10^{13}$	$трет-C_4H_9 \cdot \rightarrow iso-C_4H_8 + H \cdot$ $tert-C_4H_9 \cdot \rightarrow iso-C_4H_8 + H \cdot$	163	$3,98 \cdot 10^{13}$
$6C_3H_6 \rightarrow C_{18}H_{12} + 24H \cdot$	334,4	$2,51 \cdot 10^{10}$	$5C_4H_8 \cdot \rightarrow 2C_{10}H_8 + 22H \cdot$	26,3	$3,98 \cdot 10^{10}$
$n-C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + n-C_3H_7 \cdot$ $n-C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_2H_4 + n-C_3H_7 \cdot$	137,9	$3,98 \cdot 10^{13}$	$n-C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_4H_8 \cdot + CH_3 \cdot$ $n-C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_4H_8 \cdot + CH_3 \cdot$	137,9	$3,98 \cdot 10^{13}$
$n-C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_3H_6 + C_2H_5 \cdot$ $n-C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_3H_6 + C_2H_5 \cdot$	137,9	$3,98 \cdot 10^{13}$	$5изо-C_4H_8 \rightarrow 2C_{10}H_8 + 22H \cdot$ $5iso-C_4H_8 \rightarrow 2C_{10}H_8 + 22H \cdot$	309,3	$2,51 \cdot 10^{10}$
$5C_4H_8 \cdot \rightarrow 2C_{10}H_8 + 22H \cdot$	309,3	$3,98 \cdot 10^{10}$	$2C_{10}H_8 + 2C_2H_4 \rightarrow C_{24}H_{12} + 8H \cdot$	501,2	$6,3 \cdot 10^8$
$C_5H_9 \cdot \rightarrow C_4H_6 \cdot + CH_3 \cdot$	112,9	$3,98 \cdot 10^{13}$	$C_{18}H_{12} + 3C_2H_4 \rightarrow C_{24}H_{12} + 12H \cdot$	494,1	$5,01 \cdot 10^8$

В модели используется сырье, состав которого представлен в табл. 2. Тем не менее не все компоненты представлены здесь, а только основные, поскольку номенклатура веществ достаточно широка. Модель включает 60 компонентов: как молекул углеводородов, так и радикалов.

**Таблица 2.** Содержание основных компонентов в сырье  
**Table 2.** Main components content in the feedstock

Компонент Component	Концентрация, моль/л Concentration, mol/l
н-С <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,20
изо-С <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,04
н-С <sub>5</sub> H <sub>12</sub> /n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,0
изо-С <sub>5</sub> H <sub>12</sub> /iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,16
н-С <sub>6</sub> H <sub>14</sub> /n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3,60
СН <sub>3</sub> -СН(СН <sub>3</sub> )-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,78
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -СН(СН <sub>3</sub> )-С <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,08
1-С <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	0,11
цикло-С <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1,13
изо-С <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /iso-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,20
цикло-С <sub>5</sub> H <sub>8</sub> /cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	0,51

Основная идея модели состоит в том, что концентрации компонентов изменяются в результате химических реакций, протекающих во времени, а также по всей длине трубы печи пиролиза, что описывается дифференциальным уравнением (1):

$$\frac{dc}{dt} + \frac{dc}{dl} \cdot u = \sum W, \quad (1)$$

где  $\sum W$  – сумма скоростей реакций для конкретного компонента, моль/(л·с).

Данное уравнение с помощью метода конечных разностей преобразуется в явное выражение концентрации конкретного компонента в некоторой точке координатной плоскости длины змеевика и астрономического времени, как показано в уравнениях (2), (3):

$$\frac{c_{i-1,j+1} - c_{i-1,j}}{\Delta t} + \frac{c_{i,j} - c_{i-1,j}}{\Delta l} \cdot u_{i-1,j} = \sum W, \quad (2)$$

$$c_{i,j} = \left( \frac{\Delta l}{u_{i-1,j}} \right) \cdot \left( \sum W_{i,j} - \frac{1}{\Delta t} \cdot c_{i-1,j+1} + \left( \frac{1}{\Delta t} + \frac{u_{i-1,j}}{\Delta l} \right) \cdot c_{i-1,j} \right), \quad (3)$$

где  $u_{i,j}$  – линейная скорость потока, м/с;  $\Delta l$  – шаг интегриации по длине змеевика, м;  $\Delta t$  – шаг интегриации по времени, с.

Следует отметить, что в данной статье здесь и далее  $i$  обозначает координату по оси длины змеевика, а  $j$  – по оси времени.

Сама модель включает 172 реакции, каждая из которых происходит в каждой точке длины и координаты времени. Таким образом, для каждой реакции константа скорости рассчитывается по уравнению Аррениуса (4):

$$K_{y,i,j} = K_{0,y} \cdot \left( \frac{P_{i,j}^2}{T} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,y}}{RT}\right), \quad y \in \{0, \dots, 172\}, \quad (4)$$

где  $K_{y,i,j}$  – константа скорости реакции  $y$ , моль/(л·с);  $P_{i,j}$  – давление в заданной точке, Па;  $E_{a,y}$  – энергия активации реакции  $y$ , кДж/моль;  $T$  – температура, К.

Для расчета изменения концентрации того или иного компонента необходимо суммировать скорости

реакций, в которых участвует этот компонент. Для этого каждую из данных скоростей умножают на соответствующий стехиометрический коэффициент, который компонент имеет в данной реакции, как показано в уравнении (5). То есть, если компонент является реагентом, коэффициент имеет положительное значение, в противном случае – отрицательное.

$$\sum W_{x,i,j} = \sum_{y=0}^{172} a_{x,y} \cdot K_{y,i,j} \cdot \prod C_k^{\beta_{k,y}}, \quad (5)$$

где  $a_{x,y}$  – стехиометрический коэффициент компонента в рассматриваемой точке;  $\beta_{k,y}$  – стехиометрические коэффициенты всех компонентов в данной реакции.

В настоящей работе  $x$  обозначает компонент, а  $y$  – номер реакции. Для уравнения выше  $k$  также является обозначением компонента, но он используется для записи уравнения скорости реакции и таким образом отличается от  $x$ .

Уравнение (1) модифицируется для высокомолекулярных полимерных соединений, являющихся прекурсорами кокса, как показано в уравнении (6):

$$\frac{dc}{dt} + \frac{dc}{dl} \cdot u = \sum W - R_S, \quad (6)$$

где  $R_S$  – скорость осаждения полимерных соединений, моль/л·с.

В данной формуле скорость осаждения имеет знак «минус», так как молекулы удаляются из реакционного потока по направлению к стенке змеевика.

Сама скорость осаждения рассчитывается по следующей формуле:

$$R_S = \frac{0.023}{(0.25 \cdot \pi)^{0.8}} \cdot \left( \frac{G^{0.8} \cdot \mu^{0.2} \cdot \omega_n}{D^{1.8} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} \cdot M_{CM}} \right), \quad (7)$$

где  $Sc$  – число Шмидта, варьирующееся зачастую от 1,2 до 1,3;  $\omega_n$  – массовая доля прекурсоров кокса в данной части объема змеевика;  $\mu$  – вязкость, Па·с;  $M_{CM}$  – средняя молярная масса потока, кг/моль;  $G$  – массовый расход, кг/ч.

Модифицированное уравнение (3) имеет вид, показанный в уравнении (8):

$$c_{i,j} = \left( \frac{\Delta l}{u_{i-1,j}} \right) \cdot \left( \sum W - R_S - \frac{1}{\Delta t} \cdot c_{i-1,j+1} + \left( \frac{1}{\Delta t} + \frac{u_{i-1,j}}{\Delta l} \right) \cdot c_{i-1,j} \right). \quad (8)$$

Для расчета концентрации компонента необходимо знать его концентрацию на предыдущем шаге итерации по оси длины в тот же момент времени, а также на том же шаге по оси длины, но в следующий момент времени, т. е. следующий шаг итерации по оси времени.

Масса кокса в заданной точке рассчитывается по уравнению (9):

$$m_{\text{кокс } i,j} = m_{\text{кокс } i,j-1} + R_S \cdot \Delta t \cdot \Delta l \cdot \pi \cdot M_{\text{кокс}} \cdot \left( \frac{D}{2} \right)^2, \quad (9)$$

где  $m_{\text{кокс } i,j}$  – масса кокса в заданной точке, г;  $M_{\text{кокс}}$  – молярная масса кокса, г/моль;  $D$  – внутренний диаметр участка змеевика, м.

Необходимо отметить, что скорость осаждения  $R_S$  в уравнении (9) имеет размерность моль/м<sup>3</sup>·с.

Таким образом, толщина слоя кокса рассчитывается как:

$$\delta_{i,j} = \frac{D}{2} - \frac{d_{i,j}}{2} = \frac{D}{2} - \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \frac{m_{\text{кокс } i,j}}{\rho_{\text{кокс}}} \cdot \frac{1}{\pi \cdot \Delta t}}, \quad (10)$$

где  $\delta_{i,j}$  – толщина слоя кокса, м;  $d_{i,j}$  – диаметр змеевика с учетом отложения кокса, м;  $\rho_{\text{кокс}}$  – плотность кокса, г/м<sup>3</sup>.

Слой кокса уменьшает эффективный диаметр змеевика печи, на величину, рассчитанную по уравнению (10), оказывая таким образом прямое влияние на профиль давления обрабатываемого потока углеводородов. Данное явление может быть описано следующим уравнением:

$$P_{i,j} = P_{i-1,j} - \frac{\lambda \cdot u_{i-1,j}^2 \cdot \rho_{\text{см}} \cdot \Delta t}{2(D-2\delta_{i,j})}, \quad (11)$$

где  $\rho_{\text{см}}$  – плотность углеводородной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  – коэффициент трения;

Для уравнения (11) скорость потока рассчитывается по уравнению (12):

$$u_{i-1,j} = \frac{G}{\rho_{\text{см}}} \cdot \frac{1}{\pi \cdot (D-2\delta_{i,j})^2}, \quad (12)$$

где  $G$  – массовый расход, кг/ч.

Необходимо заметить, что значение массового расхода в уравнении выше такое же, как и для уравнения (7).

За счет динамической природы давления на протяжении всего процесса, согласно уравнению (11), константы скорости изменяются как по длине, так и по времени. Поэтому для всех компонентов системы кинетика соответствующих реакций различается от одной итерации к другой, что обуславливает нестационарность модели.

Однако следует отметить, что поскольку основной целью создания модели является регулирование технологических параметров печи и оптимизация процесса в условиях постоянно меняющегося состава сырья, для ускорения расчетов принимается допущение о том, что процесс является изотермическим.

#### Оценка отложения кокса

Для верификации модели необходимо сравнить скорость роста слоя кокса, рассчитанную по модели, с реальной. Однако точных или приблизительных данных о величине данного параметра нет. Поэтому нет иного способа, кроме как оценить его с помощью соответствующих технических данных, полученных с одного из нефтехимических заводов. Для этого были выбраны два подхода. Первый заключается в оценке с помощью данных о количестве технического воздуха, направленного в змеевик для выжигания кокса. При этом на основании литературных источников для оценки сделано предположение, что кокс в основном состоит из коронена [25]. Коронен является полициклическим ароматическим углеводородом, структура которого приведена на рис. 3.

Другой метод заключается в расчете толщины слоя по значению перепада давления. Таким способом можно рассчитать толщину кокса, поскольку известна также геометрическая конфигурация змеевика и состав потока сырья.

При выжиге кокса протекает следующая реакция:

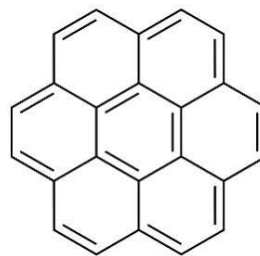
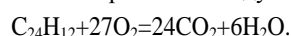


Рис. 3. Структура коронена

Fig. 3. Coronene structure

Технический воздух подавался в течение 50 часов в режиме, представленном в табл. 3.

Таблица 3. Расход технического воздуха, направленного для выжигания кокса

Table 3. Technical air flow rate for coke burnout

Длительность периода, ч Duration, h	Расход, кг/ч Flow rate, kg/h
2	250
16	100
6	500
2	630
28	150
Итого воздуха направлено, кг/Total air fed, kg	10560

Представленные в таблице данные являются режимом для одного из четырех потоков.

Следовательно, общая масса направленного для выжигания кокса технического воздуха составила 10560 кг. В техническом воздухе содержание кислорода составляет 1,5 % мас. Следовательно, масса кислорода, участвующего в реакции горения кокса, составляет 158,4 кг, что соответствует 4950 моль. Это, согласно стехиометрии реакции выше, означает, что в течение межрегенерационного цикла в змеевике накопилось 183,3 моль кокса, что соответствует 55 кг кокса. Поскольку плотность коронена составляет 1350 кг/м<sup>3</sup>, объем образовавшегося кокса 0,0407 м<sup>3</sup>.

Было сделано допущение об одинаковой толщине кокса в каждой секции. Таким образом, объем образовавшегося кокса связан с геометрическими параметрами змеевика как:

$$V_{\text{кокс}} = \pi \cdot \sum n \cdot L \cdot \left( \left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{D}{2} - \delta\right)^2 \right), \quad (13)$$

где  $n$  – количество параллельных труб в секции змеевика,  $L$  – длина секции, м;  $D$  – диаметр секции, м;  $V_{\text{кокс}}$  – объем накопленного кокса во всем змеевике, м<sup>3</sup>;  $\delta$  – оцениваемая толщина слоя кокса, м.

По уравнению (13) было рассчитано, что толщина слоя кокса составила 1,08 мм. Таким образом, результатом оценки по первому способу является то, что в течение 42 суток скорость роста слоя кокса составила 0,0259 мм в сутки, или  $3 \cdot 10^{-7}$  мм/с.

Для оценки роста слоя кокса по второму способу также были использованы упомянутые выше данные с одного из нефтехимических заводов России. Согласно данным из журналов АСУТП (автоматизированной системы управления технологическим процессом) в течение года процесс выжигания проводился в среднем при давлении сырья на входе в змеевик пи-

ролиза 0,485 МПа, тогда как среднее давление на выходе из змеевика в тот же момент составляло 0,095 МПа. Таким образом, выжиг кокса проводился при перепаде давления 0,39 МПа.

Предполагалось, что перепад давлений обусловлен потерями вследствие возникновения силы трения между стенками змеевика, а также слоем накопившегося кокса и реакционным потоком. Данный перепад можно описать следующей формулой:

$$\Delta P = \lambda \frac{L}{d_e} \cdot \frac{u^2 \rho_{cm}}{2} = 0,39 \text{ МПа}, \quad (14)$$

где  $\Delta P$  – перепад давления, МПа;  $\lambda$  – коэффициент трения;  $d_e$  – эффективный диаметр змеевика с учетом слоя кокса,  $(D - \delta)$ , м.

Значение коэффициента трения в уравнении (14) составляет 0,0373.

Плотность потока рассчитывается по уравнению Менделеева–Клапейрона, как показано в уравнении (15). При этом в данном расчете в качестве давления принималось среднее арифметическое от значений давления на входе и выходе в конце межрегенерационного цикла, указанных выше:

$$\rho_{cm} = \frac{P \cdot M_{cm}}{RT} = \frac{0,29 \cdot 10^6 \cdot 52,4 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 1098} = 1,664 \text{ кг/м}^3. \quad (15)$$

Однако невозможно сказать, каковы значения давления и линейной скорости в местах соединений секций змеевика с разным внутренним диаметром, поскольку технологией не предусмотрены соответствующие датчики. Поэтому для дальнейшей оценки расчеты проводились для змеевика постоянного сечения, оказывающего такое же гидродинамическое сопротивление, как и действующий змеевик. Для данной цели был принят диаметр змеевика 100 мм.

Согласно технической документации на печь пиролиза, площадь теплообмена змеевика радиантной секции составляет 176 м<sup>2</sup>, что является суммарным значением для всех четырех параллельных змеевиков. Таким образом, длина змеевика постоянного сечения составляет:

$$L = \frac{S_{т/о}}{\pi D} = \frac{\left(\frac{176}{4}\right)}{\pi \cdot 0,1} = 140,13 \text{ м},$$

где  $S_{т/о}$  – площадь теплообмена одного змеевика, м<sup>2</sup>.

Значение линейной скорости потока в данном гипотетическом змеевике составляет:

$$u = \frac{G}{S_c \cdot \rho_{cm} \cdot 3600} = \frac{4400}{0,00785 \cdot 1,664 \cdot 3600} = 93,57 \text{ м/с},$$

где  $S_c$  – площадь поперечного сечения змеевика, м<sup>2</sup>;  $G$  – массовый расход, кг/ч.

Эффективный диаметр змеевика в конце межрегенерационного цикла определяется как:

$$d_e = \lambda \frac{L}{\Delta P} \frac{\omega^2 \rho}{2} = 0,0373 \frac{140,13}{0,39 \cdot 10^6} \frac{93,57^2 \cdot 1,664}{2} = 0,09763 \text{ м} = 97,63 \text{ мм}.$$

Согласно данному методу оценки, толщина слоя кокса, накопившегося за 42 дня, составляет 1,186 мм. Таким образом, скорость роста слоя составляет 0,0282 мм в сутки, или  $3,27 \cdot 10^{-7}$  мм/с.

Поскольку межрегенерационный цикл составляет 42 суток, то модели необходимо будет произвести большое количество вычислений. Если шаг по оси времени равен 1 секунде, а по оси длины он составляет 1 см, системе предстоит вычислить около 25,5 миллиардов точек на координатной плоскости. Таким образом, было введено еще одно упрощение: полученные скорости роста рассчитывались для одной секунды, так как для такого расчета скорости роста слоя необходимо обработать около 14000 точек. Следовательно, экспериментальные скорости роста, которые были оценены по указанным техническим данным обоими методами, составляют  $3 \cdot 10^{-7}$  и  $3,27 \cdot 10^{-7}$  мм/с соответственно.

Скорость роста, полученная с помощью модели, составляет  $3,12 \cdot 10^{-7}$  мм в секунду. Результат расчетов по модели показан на рис. 4. С учетом предыдущего предположения о скорости роста слоя кокса накопленная толщина за сутки по результатам, полученным с помощью модели, составила 0,027 мм. Ошибка при оценке скорости роста слоя кокса через стехиометрию реакции выжига составляет 3,85 %, тогда как для метода оценки через перепад давления ошибка составляет 4,81 %.

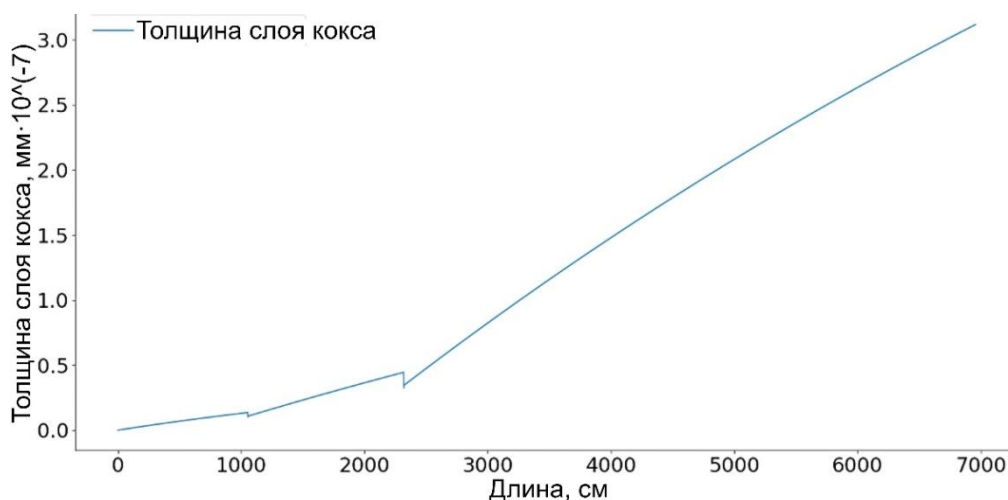


Рис. 4. Слой кокса, образовавшийся за 1 секунду

Fig. 4. Coke layer grown within 1 second

Несмотря на то, что оба значения ошибок не превышают 5 %, необходимо отметить следующее. Во-первых, представленные методы оценки не являются точными по самой своей природе, поскольку существенным является уже допущение о постоянстве роста слоя кокса. Другим серьезным упрощением в оценке скорости роста является применение в расчетах усредненных значений давления и, соответственно, плотности в силу отсутствия соответствующих

экспериментальных данных. Во-вторых, несмотря на то, что коронен присутствует в составе пиролизного кокса, невозможно точно сказать, является ли данное вещество основным компонентом твердых отложений, поскольку кокс имеет не монокомпонентный состав, а отложения образованы коксом трех типов: игольчатым, слоистым и аморфным. Предполагаемые структуры данных типов кокса приведены на рис. 5.

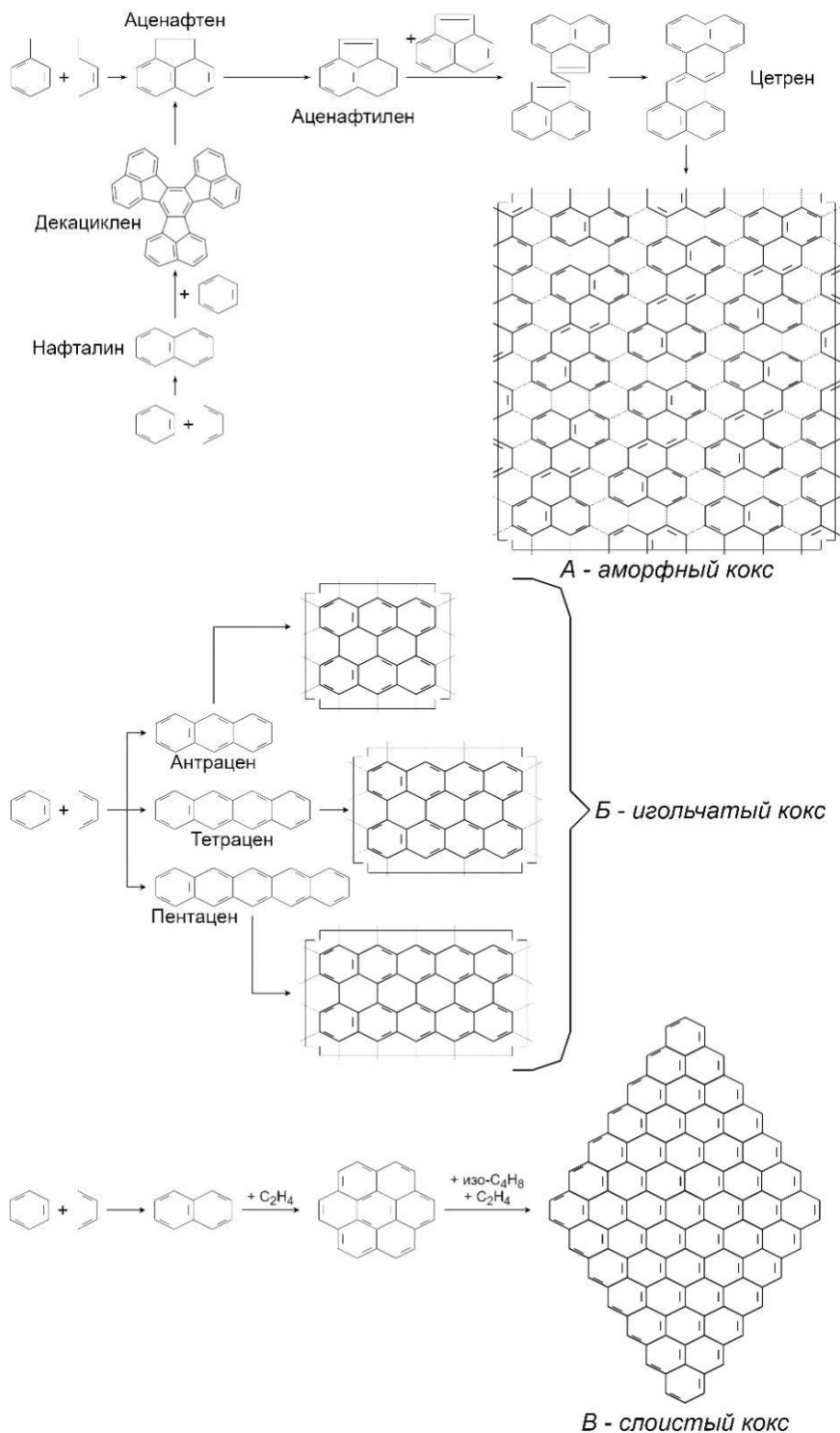


Рис. 5. Возможные структуры трех типов кокса  
 Fig. 5. Possible structures of three types of coke



### Результаты и обсуждение

Согласно данным с того же нефтехимического предприятия, массовая доля этилена в выходящем из печи потоке составляет 26 %, тогда как для пропилена – 14 %. Среднее значение давления в течение одного года на выходе из змеевика составляет примерно 0,09 МПа, а средневзвешенная молекулярная масса выходящего потока – 36 г/моль. Таким образом, его плотность составляет:

$$\rho_{\text{вых}} = \frac{P_{\text{вых}} \cdot M_{\text{вых}}}{RT} = \frac{0,09 \cdot 10^6 \cdot 36 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 1098} = 0,355 \text{ кг/м}^3,$$

где  $\rho_{\text{вых}}$  – плотность потока на выходе из змеевика пиролиза, кг/м<sup>3</sup>;  $P_{\text{вых}}$  – давление потока на выходе из змеевика, Па;  $M_{\text{вых}}$  – молярная масса потока на выходе из змеевика пиролиза, кг/моль.

Данные массовые доли конвертированы в молярные концентрации по уравнению (16):

$$C_{\text{комп}} = \frac{\rho_{\text{вых}} \cdot \omega_{\text{комп}}}{M_{\text{комп}}} \cdot 1000, \quad (16)$$

где  $C_{\text{комп}}$  – концентрация компонента, моль/л;  $\omega_{\text{комп}}$  – массовая доля компонента;  $M_{\text{комп}}$  – молярная масса компонента, кг/моль.

Таким образом, концентрации этилена и пропилена составляют 3,3 и 1,2 моль/л, соответственно, при следующих условиях. Начальное давление на входе в змеевик 0,5 МПа, температура 825 °С, массовый расход сырья 4400 кг/ч. Расчетные выходные концентрации составили 3,4 моль/л для этилена и 1,3 моль/л для пропилена. Данные результаты соответствуют ошибке 3 и 8 %, соответственно. Динамика концентраций представлена на рис. 6.

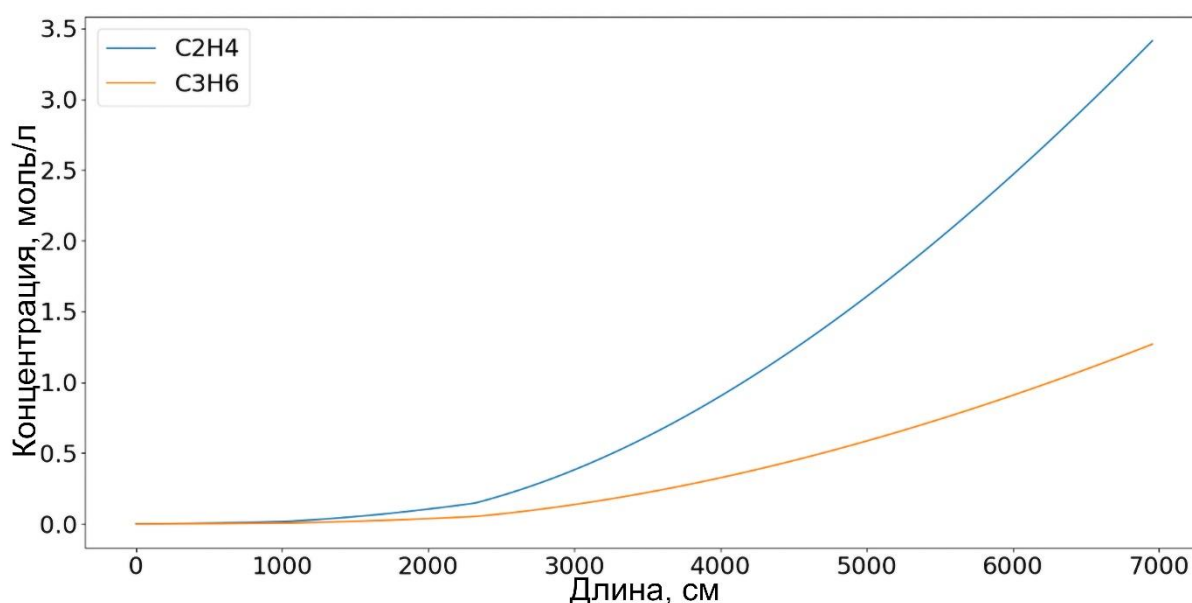


Рис. 6. Динамика этилена и пропилена  
 Fig. 6. Ethylene and propylene dynamics

Оба целевых продукта имеют схожие профили изменения концентраций. Начальным этапом процесса является образование радикалов вследствие распада исходных молекул углеводородов. Образующиеся в результате радикалы далее вступают в различные реакции. Основной среди них является распад самих радикалов по связи между двумя атомами углерода, находящимися в  $\beta$ -положении относительно углерода с неспаренным электроном. В результате происходит образование алкена и радикала с меньшей массой. Другим типом целевых реакций являются реакции замещения: в результате взаимодействия радикала и насыщенного углеводорода происходит отрыв протона от последнего и присоединение его к первому. В силу условий проведения процесса для радикалов, имеющих связь между углеродами в  $\beta$ -положении относительно атома с неспаренным электроном, то есть, фактически с числом атомов углерода больше трех, гораздо более вероятен путь распада, описанный выше. То есть в реакции замещения вступают метилрадикалы и этилрадикалы, а также атомы водорода. В

результате происходит образование метана, этана или молекулы водорода и радикала, достаточно большого для распада. Таким образом, процесс образования целевых алкенов является результатом цепных реакций распада и замещения, имеющих высокую скорость вследствие высоких температур.

Таким образом, концентрация протонов и радикалов достигает некоторой критической точки, после чего скорости образования этилена и пропилена значительно возрастают. Исходя из данных, полученных с помощью представленной модели, данная точка, или же некоторая область, находится примерно в 22 метрах от входа в змеевик пиролиза. Данное явление иллюстрируется графиком на рис. 5. На начальном этапе процесса профили концентраций этилена и пропилена имеют характеристику, близкую к линейной, тогда как при прохождении критической точки данная характеристика уже ближе к экспоненциальной.

Кроме того, данная динамика коррелирует с таковой для роста слоя кокса по длине змеевика, так как предполагается, что алкены являются реагентами для

образования прекурсоров кокса. Можно предположить, что значительное увеличение содержания этилена и пропилена в реакционном потоке приводит к соответствующему росту слоя кокса. Поэтому ожидается, что данный слой будет толще ближе к выходу из змеевика.

С помощью модели получены зависимости скорости роста слоя кокса и выходных концентраций эти-

лена и пропилена от давления потока сырья на входе в радиантном змеевике, температуры процесса и расхода сырья.

Допустимая температура в радиантной секции составляет от 780 до 850 °С согласно технической документации установки пиролиза.

Зависимости скорости роста слоя кокса и выходов алкенов представлены на рис. 7, 8, соответственно.

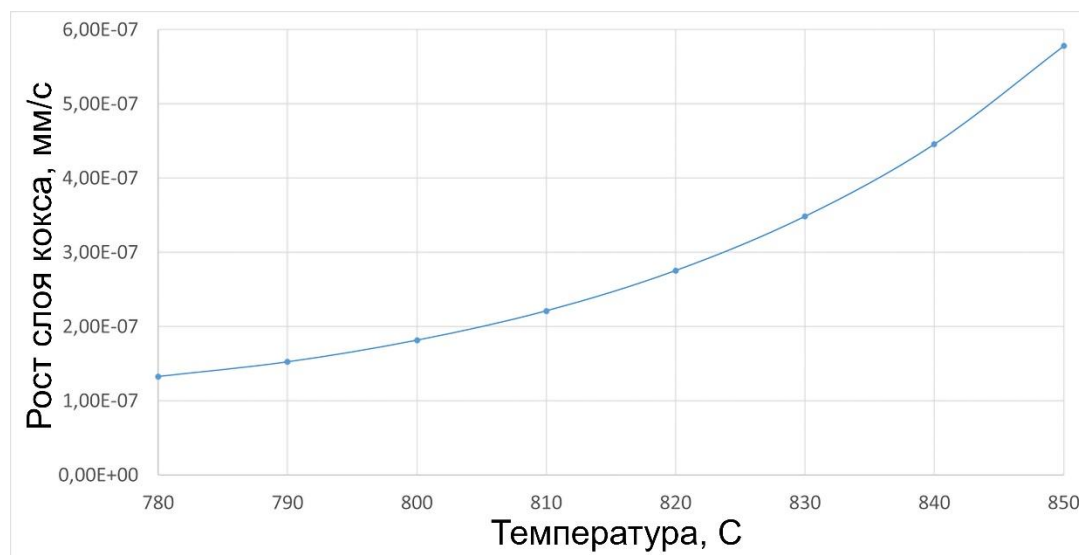


Рис. 7. Зависимость роста слоя кокса от температуры процесса

Fig. 7. Dependence of coke layer thickness growth rate on process temperature

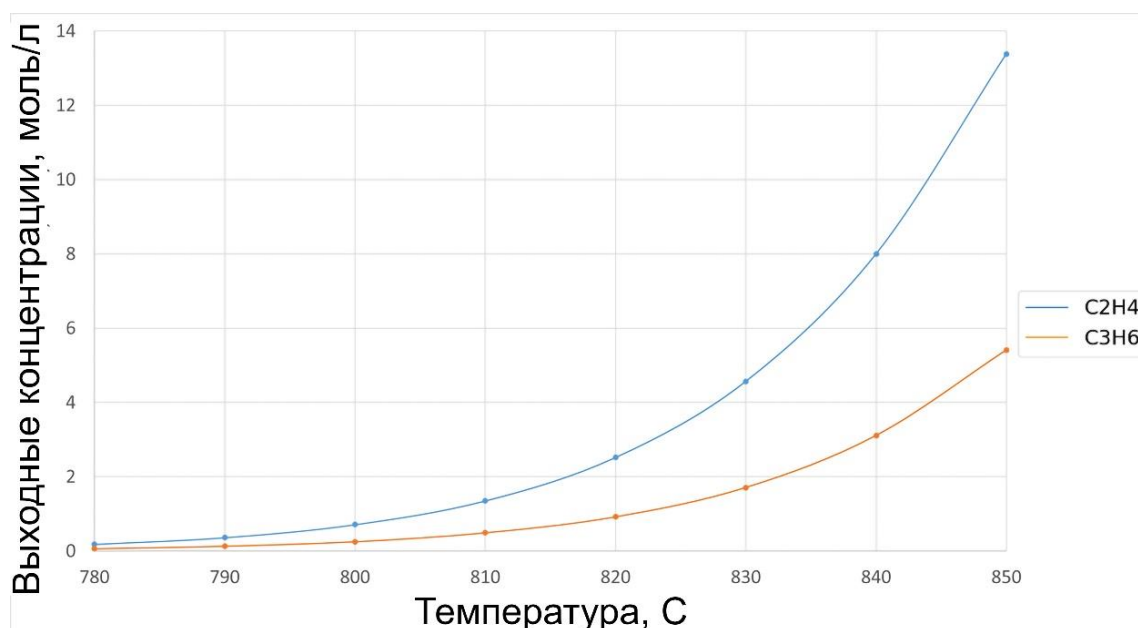


Рис. 8. Зависимость выходов этилена и пропилена от температуры процесса

Fig. 8. Dependence of ethylene and propylene yields on process temperature

Выходы целевых алкенов, а также скорость роста слоя кокса значительно увеличиваются при более высоких значениях температуры. При минимально допустимом значении предельные концентрации этилена и пропилена на выходе составляют 0,18 и 0,06 моль/л, соответственно. При максимально возможной температуре эти значения составляют уже

13,38 и 5,41 моль/л, соответственно. С другой стороны, при 780 °С скорость роста коксового слоя наименьшая –  $1,33 \cdot 10^{-7}$  мм/с, а при 850 °С этот показатель выше в 4,36 раза –  $5,78 \cdot 10^{-7}$  мм/с.

Таким образом, повышение температуры значительно ускоряет как целевые, так и побочные процессы. Однако необходимо отметить, что неограничен-

ное повышение температуры невозможно из-за ограничений, накладываемых свойствами материалов радиантного змеевика, так как вероятность прогара змеевика значительно возрастает с повышением температуры. Данная вероятность еще выше в местах отложения кокса, так как кокс имеет низкую теплопроводность. Поэтому, согласно рис. 7, количество подобных областей увеличивается, что приводит к большему количеству прогаров.

Повышение температуры также означает увеличение расхода топливного газа и нагнетания на компрессоре подачи топливного газа в горелки реактора.

Установлены зависимости выходов целевых продуктов и роста слоя кокса от давления сырьевого потока на входе в змеевик. Они показаны на рис. 9, 10, соответственно. Величина давления на входе изменяется в пределах от 0,3 до 0,75 МПа согласно той же технической документации.

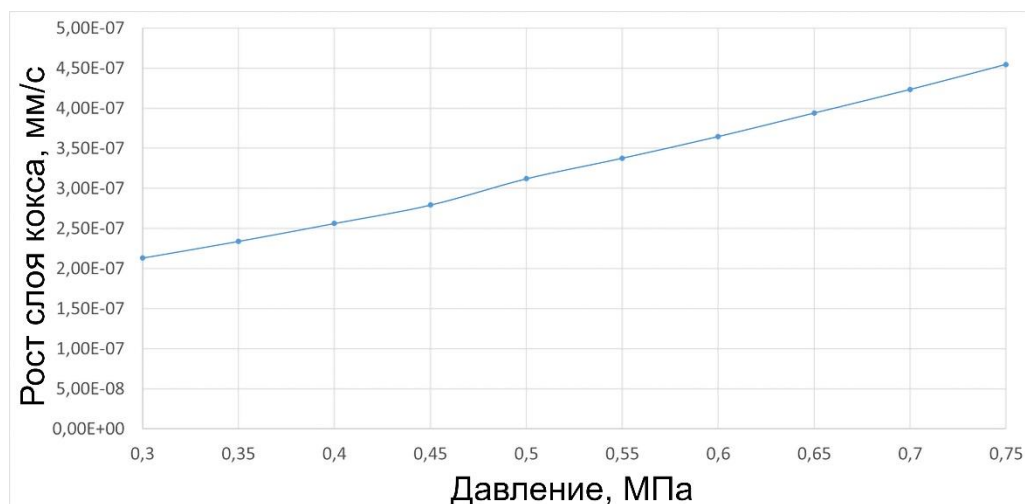


Рис. 9. Зависимость скорости роста слоя кокса от давления сырья на входе в змеевик

Fig. 9. Dependence of coke layer thickness growth rate on inlet pressure

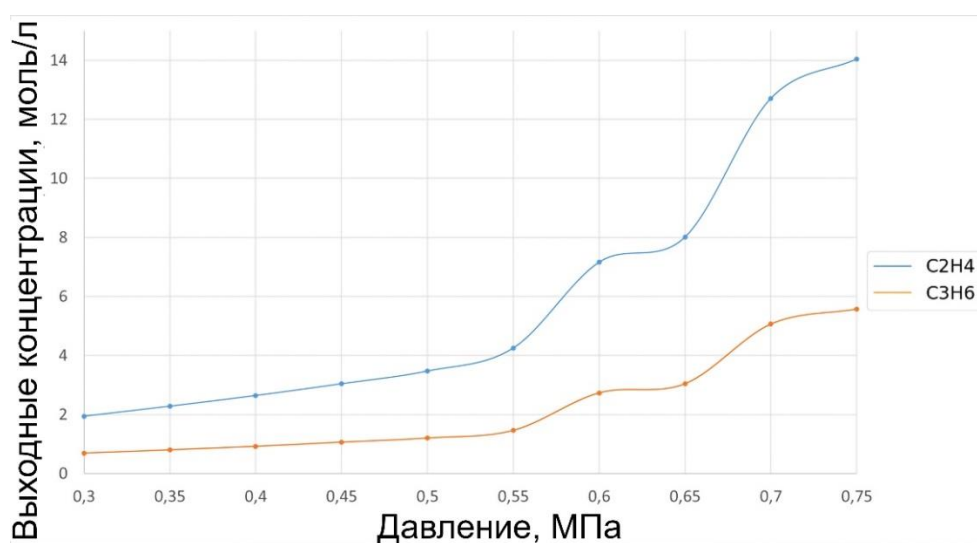


Рис. 10. Зависимость выходов этилена и пропилена от давления на входе в змеевик

Fig. 10. Dependence of ethylene and propylene yields on inlet pressure

Как и при повышении температуры, при повышении давления ускоряются как целевые, так и побочные процессы. При минимальном давлении 0,3 МПа концентрации этилена и пропилена составляют 1,94 и 0,69 моль/л, соответственно. Рост скорости кокса минимален при данном значении давления –  $2,13 \cdot 10^{-7}$  мм/с. При максимально возможном давлении 0,75 МПа концентрация этилена составляет 14,04 моль/л, а для пропилена – 5,57 моль/л. Скорость роста кокса при этом в 2,13 раза выше, чем при минимальном значении давления –  $4,55 \cdot 10^{-7}$  мм/с.

Зависимость роста слоя кокса носит линейный характер во всем диапазоне значений давления, однако зависимость выходных концентраций целевых компонентов имеет невысокий угловой коэффициент вначале, который значительно увеличивается при значениях выше 0,55 МПа. Данное увеличение неравномерно в диапазоне от указанного значения до максимального.

Тем не менее поддержание высоких давлений также невозможно, так как это означает увеличение скорости подачи сырья, что увеличивает затраты или требует установки новых, более мощных насосов.

Таким образом, существуют две противоположные тенденции для зависимостей от давления и температуры. С увеличением значений обоих данных параметров, соответственно, растут выходы целевых алкенов. Но при этом увеличивается скорость роста слоя кокса, что снижает межрегенерационный цикл установки пиролиза, что противоречит цели данной работы.

Установлены также зависимости выходов и роста слоя кокса от массового расхода сырья. Они показаны на рис. 11, 12, соответственно. Значение расхода варьируется в пределах от 3500 до 5000 кг/ч в соответствии с предоставленной технической документацией. По данным АСУ ТП данный параметр поддерживается в пределах от 4400 до 4600 кг/ч в нормальном режиме.

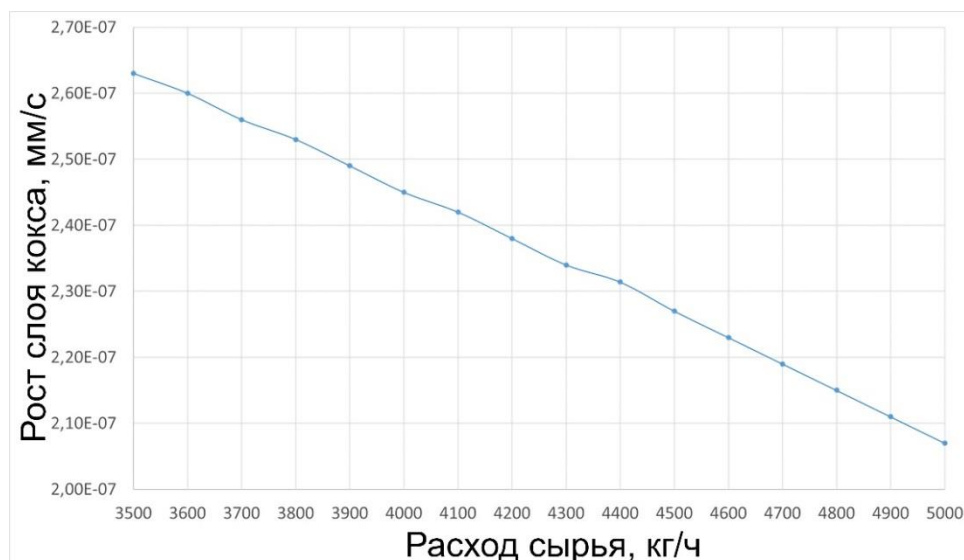


Рис. 11. Зависимость скорости роста слоя кокса от массового расхода сырья

Fig. 11. Dependence of coke layer thickness growth rate on feedstock mass flow rate

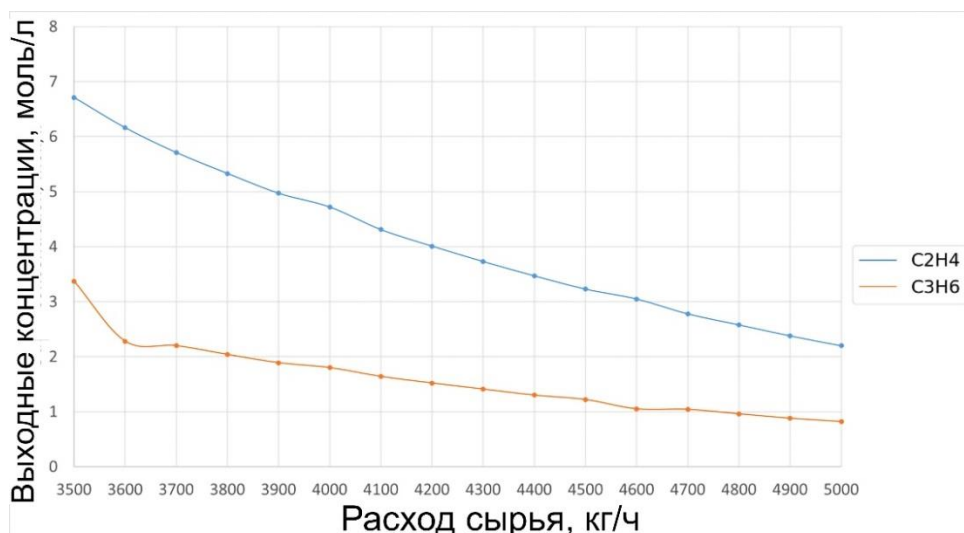


Рис. 12. Зависимость выходов этилена и пропилена от массового расхода сырья

Fig. 12. Dependence of ethylene and propylene yields on feedstock mass flow rate

При минимально допустимом расходе концентрации этилена и пропилена на выходе составляют 6,71 и 3,37 моль/л, соответственно, тогда как при максимальном данные значения меньше и составляют 2,2 и 0,82 моль/л, соответственно. Данное снижение можно объяснить тем, что вследствие увеличения линейной скорости потока, соответственно, уменьшается время контакта. Уменьшение времени контакта в свою очередь приводит к тому, что химические процессы в змеевике протекают не в полной мере.

Тем не менее снижается и скорость роста слоя кокса. При минимальном расходе его значение составляет  $2,63 \cdot 10^{-7}$  мм/с, а при максимальном в 1,27 раза меньше –  $2,07 \cdot 10^{-7}$  мм/с. Это связано с образованием недостаточного количества олефинов вследствие указанных выше причин.

Таким образом, увеличение массового расхода вызывает уменьшение значений обоих параметров.

В данном случае также существуют две противоположные тенденции, как и для зависимостей от дав-

ления и температуры: снижение массового расхода сырья приводит к увеличению выходов, однако это также способствует образованию кокса. Кроме того, с уменьшением расхода сырья пиролиза уменьшается и расходы воды в ЗИА. Соответственно падает производительность по пару, что недопустимо, так как другие участки производства рассчитаны на потребление определенного количества пара для нормальной работы.

В результате можно предположить, что наибольшее влияние на систему оказывает температура процесса, поскольку она является его основной движущей силой. Зависимость от нее имеет экспоненциальный характер.

Давление влияет на систему в диапазоне более высоких значений, поддерживать которые менее выгодно. Можно сказать, что существуют две разные линейные зависимости от давления в двух диапазонах для выходов этилена и пропилена. Первый находится в области более низких давлений, где рост выходов олефинов стабилен и невысок. В то время как во втором рост имеет более неравномерную характеристику, однако тренд здесь по-прежнему линейный с более выраженным наклоном. Зависимость скорости роста слоя кокса имеет линейную характеристику во всем диапазоне.

Массовый расход сырья имеет устойчивое линейное распределение как для выхода целевых продуктов, так и для скорости роста слоя.

Несмотря на то, что было проведено множество исследований, связанных с самим процессом пиролиза, исследований промышленного пиролиза бензиновой фракции, предоставляющих профили концентраций интермедиатов и конечных продуктов, немного. Кроме того, в большинстве работ отсутствуют сведения об образовании кокса и его осаждении, что является новизной настоящей статьи.

#### Выводы

Представленное в данной статье исследование нестационарного процесса пиролиза позволило получить ряд результатов.

1. Определен темп роста толщины слоя кокса в процессе пиролиза с помощью разработанной модели с учетом технологических параметров и состава сырья. Расчетное значение скорости составляет

$3,12 \cdot 10^{-7}$  мм в секунду. Оценка скорости роста слоя кокса на действующей установке показала, что погрешность модели составляет менее 5 %.

2. Результаты моделирования позволили получить распределение толщины слоя кокса в змеевике печи пиролиза, что свидетельствует о том, что она неравномерна и значительно увеличивается ближе к выходу реакционного потока из змеевика. Это, в свою очередь, говорит о значительном ускорении побочных процессов, что связано с образованием в результате первичных реакций достаточного количества непредельных углеводородов, в основном ароматических соединений и алкенов.
3. Установлено, что изменение основных параметров процесса (температура, давление и массовый расход) имеет два противоположных друг другу эффекта. При повышении температуры и давления в пределах разрешенных технической документацией значений увеличивались как выходы целевых алкенов, так и скорость роста слоя кокса. Стоит отметить, что повышение температуры оказывает на эти выходы значительно большее влияние, чем любой другой параметр. С другой стороны, увеличение массового расхода сырья приводит к снижению как выхода целевых алкенов, так и скорости роста коксового слоя. Поэтому для оптимизации процесса необходимо одновременно варьировать несколько параметров для получения наборов многомерных векторов. Также можно задать дополнительные критерии оптимизации. Например, таким критерием может быть соотношение выхода этилена и пропилена, так как этилен является гораздо более предпочтительным продуктом производства олефинов.

В будущем планируется включить в систему моделирование теплообмена. При этом будут учитываться скорость и величина теплопередачи через стенки трубы и слой кокса. Таким образом, моделирование неравномерного нагрева потока повысит адекватность модели.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-79-00233, Государственного Задания РФ «Наука», проект FSWW-2023-0008 и в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khasanov R.G., Murtazin F.R. Prediction of yields of lower olefins during pyrolysis of hydrocarbon feedstock // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2020. – V. 56. – P. 341–346.
2. Influence of feedstock, catalyst, pyrolysis and hydrotreatment temperature on the composition of upgraded oils from intermediate pyrolysis / C. Boscagli, M. Tomasi Morgano, K. Raffelt, H. Leibold, J.D. Grunwaldt // Biomass and Bioenergy. – 2018. – V. 116. – P. 236–248.
3. Study on the NO removal efficiency of the lignite pyrolysis coke catalyst by selective catalytic oxidation method / L. Zhang, X. Wen, Z. Ma, L. Zhang, X. Sha, H. He, T. Zeng, Y. Wang, J. Chen // PLoS One. – 2017. – V. 12. – P. 1–15.
4. Numerical study of ethylene bubble rising in benzene flow / E. Khlebnikova, A. Vorobev, E. Ivashkina, T. Lubimova // Petroleum and Coal. – 2018. – V. 60. – P. 24–27.

5. Effects of large pore zeolite additions in the catalytic pyrolysis catalyst on the light olefins production / X. Li, B. Shen, Q. Guo, J. Gao // Catalysis Today – 2007. – V. 125. – P. 270–277.
6. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis / P.R. Bhoi, A.S. Ouedraogo, V. Soloiu, R. Quirino // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2020. – V. 121. – P. 1–13.
7. Investigation of coke deposition during the pyrolysis of hydrocarbon / Z. Reniun, L. Qiangkun, L. Huicai, N. Fenghui // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1987. – V. 26. – P. 2528–2532.
8. Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: analytical Py-GC/MS study / M.M. Rahman, M. Chai, M. Sarker, N. Nishu, R. Liu // Journal of the Energy Institute – 2020. – V. 93. – P. 425–435.
9. Ratnasari D.K., Nahil M.A., Williams P.T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis – 2017. – V. 124. – P. 631–637.

10. Fau G., Gascoïn N., Steelant J. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: a review on the catalytic effect and the coke production // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – V. 108. – P. 1–11.
11. Yang S.I., Wu M.S., Wu C.Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: pyrolysis characteristics and products // *Energy*. – 2014. – V. 66. – P. 162–171.
12. Zhao S., Zhang Y., Su Y. Experimental investigation of rice straw oxidative pyrolysis process in a hot-rod reactor // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2019. – V. 142. – P. 1–7.
13. Influence of secondary reactions on heat transfer process during pyrolysis of hydrocarbon fuel under supercritical conditions / K. Gong, Y. Cao, Y. Feng, S. Liu, J. Qin // *Applied Thermal Engineering*. – 2019. – V. 159. – P. 1–10.
14. High olefin yield in pyrolysis of heavier hydrocarbon liquids using microwave as heat supplier / X. Jing, Y. Zhao, H. Wen, Z. Xu // *Energy and Fuels*. – 2017. – V. 31. – P. 2052–2062.
15. Life cycle optimization for sustainable design and operations of hydrocarbon biorefinery via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking / B.H. Gebreslassie, M. Slivinsky, B. Wang, F. You // *Computers and Chemical Engineering*. – 2013. – V. 50. – P. 71–91.
16. A multi-wavelength speciation framework for high-temperature hydrocarbon pyrolysis / N.H. Pinkowski, Y. Ding, S.E. Johnson, Y. Wang, T.C. Parise, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2019. – V. 225. – P. 180–205.
17. Kinetics and modeling of supercritical pyrolysis of endothermic hydrocarbon fuels in regenerative cooling channels / Z. Li, H. Wang, K. Jing, L. Wang, Y. Li, X. Zhang, G. Liu // *Chemical Engineering Science*. – 2019. – V. 207. – P. 202–214.
18. Numerical study on the influences of heat and mass transfers on the pyrolysis of hydrocarbon fuel in mini-channel / Y. Feng, Y. Jiang, X. Li, S. Zhang, J. Qin, Y. Cao, H. Huang // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V. 199. – P. 650–658.
19. Savage P.E. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2000. – V. 54. – P. 109–126.
20. Mathematical modeling of the unsteady hydrocarbon pyrolysis process / F.A. Samedov, A.Y. Morozov, N.A. Samoilov, T.R. Prosochkina // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – P. 151–159.
21. Co-pyrolysis behavior of coal slime and Chinese medicine residue by TG-FTIR-MS with principal component analysis and artificial neural network model / W. Zhou, Q. Lin, C. Wang, H. Bi, C. Jiang, J. Tian, Y. Liu, Z. Ni, H. Sun // *Combustion Science and Technology*. – 2021. – V. 193. – P. 2242–2253.
22. Stochastic reactor-based fuel bed model for grate furnaces / C. Netzer, T. Li, L. Seidel, F. Mauß, T. Lovås // *Energy Fuels*. – 2020. – V. 34. – P. 16599–16612.
23. Empirical modeling of normal/cyclo-alkanes pyrolysis to produce light olefins / X. Hou, B. Chen, Zh. Ma, J. Zhang, Yu. Ning, D. Zhang, L. Zhao, Yuan E., T. Cui // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – V. 42. – P. 389–398.
24. Experimental and kinetic study on the pyrolysis and oxidation of isopentane in a jet-stirred reactor / A. Zhong, Z. Qiu, X. Li, Z. Huang, D. Han // *Combustion and Flame*. – 2022. – V. 235. – P. 1–16.
25. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987. – 240 с.

Поступила: 14.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 23.01.2023 г.

#### Информация об авторах

**Бунаев А.А.**, аспирант отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Долганов И.М.**, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Долганова И.О.**, кандидат технических наук, научный сотрудник отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Юрьев Е.М.**, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 66.092-977

## UNSTEADY-STATE SIMULATION OF GASOLINE FRACTION PYROLYSIS

Aiur A. Bunaev<sup>1</sup>,  
aab70@tpu.ru

Igor M. Dolganov<sup>1</sup>,  
dolganovim@tpu.ru

Irena O. Dolganova<sup>1</sup>,  
dolganovaio@tpu.ru

Egor M. Yuriev<sup>1</sup>,  
emyu@tpu.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the need of alkenes production increase as well as deepening understanding of the coke formation. The direction of petrochemical complex development and increase of pyrolysis efficiency is resources-saving, minimizing the volume of operations cost and the probability of occurrence of accidents.

**The main aim** of the research is to develop a mathematical model for gasoline fraction pyrolysis, which will consider coke formation and its effect on the kinetic, hydrodynamic and thermodynamic components of the process.

**Object** of the research is gasoline fraction pyrolysis process; dynamic of hydrocarbon stream composition during the process and coke formation side process.

**Methods.** The methodological basis of the research is the system analysis and the method of mathematical modeling. In addition, quantum-chemical methods are used to calculate the thermodynamic and kinetic parameters of target and side chemical reactions occurring during the processing of hydrocarbon raw materials, and electron-structural methods based on the density functional theory; methods of computational fluid dynamics for the study of flow regimes and the deposition of coke particles on the walls of the coil; developed experimental methods for determining the optimal consumption of hydrocarbon raw materials and steam, predicting the duration of the inter-regeneration cycle of the pyrolysis furnace.

**Results.** A non-stationary model of gasoline fraction pyrolysis was created to describe the coking side process along the length of the pyrolysis tube and over time. With the model, the rate of coke layer formation was calculated considering the technological parameters and the composition of feedstock. The calculated rate is  $3,12 \cdot 10^{-7}$  mm per second. The results also made it possible to obtain the thickness distribution of the coke layer in the radiant coil, which indicates the acceleration of side processes towards the end of the process. This is due to formation of a significant amount of unsaturated compounds. It was found that changing the main parameters has two opposite effects. Thus, with an increase in temperature and pressure, both the yields of target products and the growth rate of the coke layer increased. An increase in the consumption of raw materials leads to a decrease in both of these parameters.

**Key words:**

Pyrolysis, hydrocarbon feedstock, unsteady-state, mathematical model, gasoline fraction.

The work was supported by the Russian Science Foundation Grant no. 21-79-00233, State task of the RF «Nauka», project FSWW-2023-0008 and carried out within the framework of the TPU Competitiveness Improvement Program.

**REFERENCES**

1. Khasanov R.G., Murtazin F.R. Prediction of Yields of Lower Olefins during Pyrolysis of Hydrocarbon Feedstock. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2020, vol. 56, pp. 341–346.
2. Boscagli C., Tomasi Morgano M., Raffelt K., Leibold H., Grunwaldt J.D. Influence of feedstock, catalyst, pyrolysis and hydrotreatment temperature on the composition of upgraded oils from intermediate pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 2018, vol. 116, pp. 236–248.
3. Zhang L., Wen X., Ma Z., Zhang L., Sha X., He H., Zeng T., Wang Y., Chen J. Study on the NO removal efficiency of the lignite pyrolysis coke catalyst by selective catalytic oxidation method. *PLoS One*, 2017, vol. 12, pp. 1–15.
4. Khlebnikova E., Vorobev A., Ivashkina E., Lubimova T. Numerical study of ethylene bubble rising in benzene flow. *Petroleum and Coal*, 2018, vol. 60, pp. 24–27.
5. Li X., Shen B., Guo Q., Gao J. Effects of Large Pore Zeolite Additions in the Catalytic Pyrolysis Catalyst on the Light Olefins Production. *Catalysis Today*, 2007, vol. 125, pp. 270–277.
6. Bhoi P.R., Ouedraogo A.S., Solorio V., Quirino R. Recent Advances on Catalysts for Improving Hydrocarbon Compounds in Bio-Oil of Biomass Catalytic Pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, vol. 121, pp. 1–13.
7. Reniun Z., Qiangkun L., Huicai L., Fenghui N. Investigation of Coke Deposition during the Pyrolysis of Hydrocarbon. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1987, vol. 26, pp. 2528–2532.
8. Rahman M.M., Chai M., Sarker M., Nishu N., Liu R. Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: analytical Py-GC/MS study. *Journal of the Energy Institute*, 2020, vol. 93, pp. 425–435.
9. Ratnasari D.K., Nahil M.A., Williams P.T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, vol. 124, pp. 631–637.
10. Fau G., Gascoin N., Steelant J. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: a review on the catalytic effect and the coke production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 108, pp. 1–11.
11. Yang S.I., Wu M.S., Wu C.Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: pyrolysis characteristics and products. *Energy*, 2014, vol. 66, pp. 162–171.
12. Zhao S., Zhang Y., Su Y. Experimental investigation of rice straw oxidative pyrolysis process in a hot-rod reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, vol. 142, pp. 1–7.

13. Gong K., Cao Y., Feng Y., Liu S., Qin J. Influence of secondary reactions on heat transfer process during pyrolysis of hydrocarbon fuel under supercritical conditions. *Applied Thermal Engineering*, 2019, vol. 159, pp. 1–10.
14. Jing X., Zhao Y., Wen H., Xu High Z. Olefin yield in pyrolysis of heavier hydrocarbon liquids using microwave as heat supplier. *Energy and Fuels*, 2017, vol. 31, pp. 2052–2062.
15. Gebreslassie B.H., Slivinsky M., Wang B., You F. Life cycle optimization for sustainable design and operations of hydrocarbon biorefinery via fast pyrolysis. *Hydrotreating and Hydrocracking. Computers and Chemical Engineering*, 2013, vol. 50, pp. 71–91.
16. Pinkowski N.H., Ding Y., Johnson S.E., Wang Y., Parise T.C., Davidson D.F., Hanson R.K. A Multi-Wavelength Speciation Framework for High-Temperature Hydrocarbon Pyrolysis. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2019, vol. 225, pp. 180–205.
17. Li Z., Wang H., Jing K., Wang L., Li Y., Zhang X., Liu G. Kinetics and modeling of supercritical pyrolysis of endothermic hydrocarbon fuels in regenerative cooling channels. *Chemical Engineering Science*, 2019, vol. 207, pp. 202–214.
18. Feng Y., Jiang Y., Li X., Zhang S., Qin J., Cao Y., Huang H. Numerical study on the influences of heat and mass transfers on the pyrolysis of hydrocarbon fuel in mini-channel. *Applied Thermal Engineering*, 2017, vol. 199, pp. 650–658.
19. Savage P.E. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, vol. 54, pp. 109–126.
20. Samedov F.A., Morozov A.Y., Samoilo N.A., Prosochkina T.R. Mathematical modeling of the unsteady hydrocarbon pyrolysis process. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol. 59, pp. 151–159.
21. Zhou W., Lin Q., Wang C., Bi H., Jiang C., Tian J., Liu Y., Ni Z., Sun H. Co-pyrolysis behavior of coal slime and Chinese medicine residue by TG-FTIR-MS with principal component analysis and artificial neural network model. *Combustion Science and Technology*, 2021, vol. 193, pp. 2242–2253.
22. Netzer C., Li T., Seidel L., Mauß F., Løvås T. Stochastic reactor-based fuel bed model for grate furnaces. *Energy Fuels*, 2020, vol. 34, pp. 16599–16612.
23. Hou X., Chen B., Ma Zh., Zhang J., Ning Yu., Zhang D., Zhao L., Yuan E., Cui T. Empirical modeling of normal/cyclo-alkanes pyrolysis to produce light olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, vol. 42, pp. 389–398.
24. Zhong A., Qiu Z., Li X., Huang Z., Han D. Experimental and kinetic study on the pyrolysis and oxidation of isopentane in a jet-stirred reactor. *Combustion and Flame*, 2022, vol. 235, pp. 1–16.
25. Mukhina T.N., Barabanov N.L., Babash S.E. *Piroliz uglevodorodnogo syrva* [Pyrolysis of hydrocarbon feedstock]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 240 p.

Received: 14 November 2022.

Reviewed: 23 January 2023.

#### Information about the authors

**Aiur A. Bunaev**, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Igor M. Dolganov**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Irena O. Dolganova**, Cand. Sc., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Egor M. Yuriev**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.