

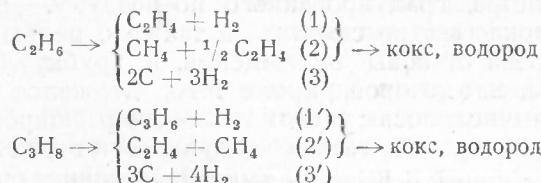
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. П. ЛАВРОВСКИЙ и А. М. БРОДСКИЙ

**КРЕКИНГ ЭТАНА И ПРОПАНА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО
ТЕПЛООБМЕНА**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 30 III 1950)

В технологии органических соединений часто требуется быстро нагреть вступающие в реакцию вещества и столь же быстро их охладить, чтобы фиксировать процесс на определенной ступени его развития. Идея применения высокоскоростного теплообмена в реакциях, протекающих с большой скоростью при высоких температурах, была реализована в авторской заявке от 1947 г. К. П. Лавровским и З. Ф. Чухановым (1). Принципиальная технологическая схема, приведенная в указанной заявке, была позднее описана заграничным авторами (2). Благодаря появлению нового метода вновь возник интерес к возможности термической переработки этана и пропана с целью получения требующихся промышленности газообразных олефинов, в особенности этилена. Как известно, при наиболее важных для промышленности температурах порядка 900—1100° с наступлением термодинамического равновесия распад исследуемых газов доходит до образования, в основном, кокса, водорода и ацетилена. С другой стороны, ряд работ (3, 4), проведенных при давлениях порядка 10—100 мм рт. ст., показывает, что при пребывании газа в зоне нагрева от 10^{-1} до 10^{-3} сек. образуются в значительных количествах газообразные олефины и почти не получается других продуктов разложения, кроме водорода. Исходя из этих данных, можно выделить, по крайней мере в области низких парциальных давлений, в схеме распада этап образования олефинов кратчайшими способами:



Иначе говоря, предполагается, что реакции элементарного распада, идущие с образованием новой фазы, и дальнейшие реакции $R—CH = CH_2$ идут сравнительно медленно.

Из приведенных соображений намечается путь решения технологической задачи — нужно подобрать достаточно малое время пребывания в зоне нагрева при наивыгоднейшей температуре. Основную трудность при атмосферном давлении и промышленных масштабах будет составлять быстрый подвод и отвод значительных количеств энергии, т. е. задача теплопередачи.

Отметим сразу, что проведение промышленного крекинга парафинов в электроразряде (см., например, (5)) не является, по нашему мнению, экономически выгодным из-за высокого расхода электроэнергии.

Развитая за последние десятилетия советскими авторами (см. (6)) теория теплопередачи показывает возможность быстрого нагрева значительных количеств газа посредством фильтрации через достаточно мелкий разогретый теплоноситель, как это делается, например, в так называемом аппарате с падающим слоем. Для полной технологической разработки метода недостаточны имеющиеся теоретические и экспериментальные данные о химизме процесса разложения в его кинетической части (см., например, (7)), к тому же эти данные содержат существенные противоречия. Проводившиеся ранее опыты велись либо

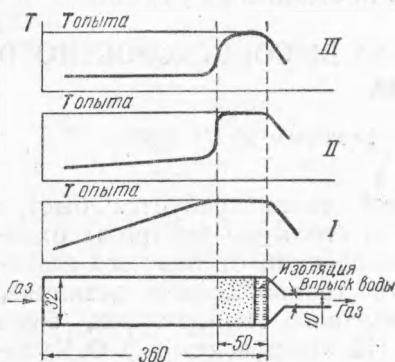


Рис. 1. I — до впуска газа, II — непосредственно после впуска газа, III — после опыта

в условиях, принципиально требующих малых давлений и количеств (5, 6) из-за использования для нагрева и охлаждения теплопередачи от стенок реакционного сосуда, либо в условиях, недостаточно фиксирующих температуру (2). Мы пытались заполнить соответствующий пробел. В наших опытах газ (соответственно этан или пропан) пропускался при давлении, близком к атмосферному, через предварительно разогретый песок диабаза или корунда эффективным диаметром в 0,05 см. Опыты велись в вертикальной кварцевой трубке диаметром в 3,2 см, заполненной на определенном участке теплоносителем; до

внуска тока газа вся установка промывалась азотом. Охлаждение производилось непосредственно после разогрева направленным вспрыском воды в ток газа (принципиальная схема и некоторые размеры приведены на рис. 1). Количество теплоносителя и воды были подобраны так, что пропуск газа не изменял практически их температуры: на 1—2 г этана бралось 120 г корунда. Заметим также, что этан до пропуска через трубку нагревался до 350° статическим способом. Тепловым расчетом и непосредственными измерениями голым спаем платино-платиродиевой термопары было показано, что в процессе опыта имело место распределение температуры газа по длине трубы, изображенное на рис. 1. Скорость газа измерялась после охлаждения с помощью реометра, градуированного по воздуху. Для увеличения равномерности тока газа по сечению, а также с целью тепловой изоляции зоны нагрева от зоны охлаждения, в трубку была вставлена сетка из графита, на которой, кроме того, держался теплоноситель. Время реакции вычислялось с учетом теплового расширения, пористости и различия в плотности газа и воздуха. Учет всех допускаемых погрешностей приводит к выводу, что относительная ошибка в определении времени контакта с теплоносителем не превышала 25%. Хорошая воспроизводимость указывает на то, что ошибка имела место всегда в одну сторону. Температурные отступления на отдельных участках теплоносителя до впуска газа доходили до 15°, что несущественно при данной методике.

Исходный этан содержал 1,5% примесей по весу (пропан, CO). В пропане имелось 2% бутанов в 5% этана по весу.

Анализ производился на аппарате ВТИ, раздельно определялись H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 + остальные непредельные газы (поглощение 93% H_2SO_4), CH_4 , C_nH_{2n+2} ; кокс и связанный с ним водород находились

после выжигания с теплоносителем по методике, предложенной К. П. Лавровским и А. Л. Розенталем. Плотность газов определялась с относительной точностью в 1—2%. В некоторых случаях была произведена для контроля разгонка на колонке Подбильняка. Имеющий основное значение для технологии весовой процент газообразных олефинов, получавшийся в наших опытах при температурах 850 и 1000°, приведен на рис. 2.

Пунктирная линия соответствует проценту на исходный, а сплошная — на получающийся газ. Разница связана с образованием кокса. На этом же рисунке с обозначением H_2 приведен получавшийся в экспериментах усредненный весовой процент водорода. Отношение объемного процента газа, поглощающегося серной кислотой, к проценту этилена в случае крекинга этана было в пределах ошибки опыта постоянным и составляло для 850° 0,05 и для 1000° 0,065. Для опытов с пропаном это отношение приведено на рис. 3.

Судя по плотности, примеси к пропилену возможных здесь ацетилена и бутадиена были незначительны и падали по величине с уменьшением времени контакта. Жидкие продукты образовывались, как показывает баланс при пренебрежении потерями, в количествах, не превышающих 5% в случае наибольших указанных на рис. 2 времен и падали до 2% в случае времени порядка 10^{-2} сек.

Рассмотрение результатов с технологической точки зрения показывает, что подобная переработка этана и пропана или их смесей будет весьма эффективна. Данный способ может оказаться особенно выгодным при применении к газам нефтяного происхождения. Так как при производственном процессе сохранения постоянной температуры не требуется, то отношение количества теплоносителя к количеству газа можно резко уменьшить по сравнению с нашим случаем. При этом в вычислениях можно

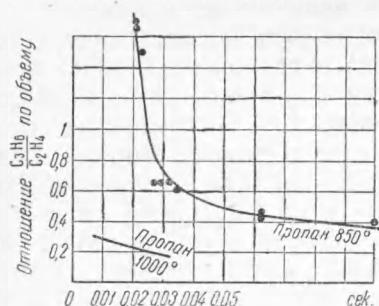


Рис. 3

использовать то обстоятельство, что скорость реакции резко возрастает с температурой и поэтому временем соприкосновения с частично охладившимся теплоносителем можно просто пренебречь.

Рассмотрение результатов с химической точки зрения указывает на правильность исходного рабочего предположения о стадийности во времени при протекании реакции и приводит к противоречию с цепным механизмом, предложенным Райсом (8). Как и ожидалось, реакции, суммарно приводящие к дегидрогенизации, (1) и (1'), протекают быстрее, чем реакции с разрывом углеродных связей (2) и (2'), хотя последние энергетически выгоднее.

Отметим, что вычисление составов, получающихся до заметного образования кокса, исходя, согласно предыдущим соображениям, из равновесных концентраций, получающихся при протекании двух

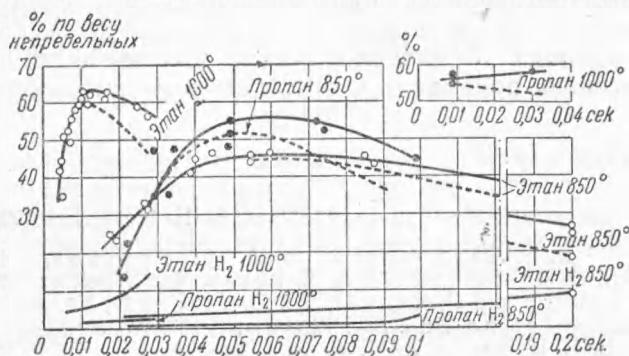


Рис. 2

реакций (1) и (2), не привело к согласию с опытом (численные данные были взяты из ⁽⁹⁾).

Как и следовало ожидать, количество олефинов, получающихся на рассматриваемом промежуточном этапе, зависит от температуры, по крайней мере на интервале 800—1300°, по степенному закону типа $A \cdot 10^{-B/T}$. Для технологических вычислений с этаном можно предложить, используя наши данные и результаты ⁽³⁾, значение B , равное $7,5 \cdot 10^{20}$ и $A = 230$ в весовых процентах. Зависимость времени установления наивыгоднейших концентраций от T также степенная. Отметим, что получавшийся кокс не образовывался при элементарном распаде, а был вторичного происхождения. Это следует как из рассмотрения рис. 2, так и из того, что в коксе всегда содержалось 4—6 вес. % водорода. Характерно также, что пропускание в сходных условиях этилена приводило к значительному коксообразованию.

Поступило
25 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Лавровский и З. Ф. Чуханов, НЮЗ 270 от 10 V 1947 г.
² S. C. Eastwood and A. E. Potas, Petr. Refiner, 27, No. 91, 96 (1948). ³ H. Tropsch and G. Egloff, Ind. Eng. Chem., 27, No. 9, 1063 (1935). ⁴ P. Ferrero and E. Deltombe, Bull. Soc. Chim. Belg., 45, No. 8—9, 455 (1936). ⁵ Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин, ДАН, 33, № 1, 29 (1941). ⁶ З. Ф. Чуханов, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1431 (1947). ⁷ А. В. Фрост, Усп. хим., 8, № 7, 956 (1939). ⁸ F. O. Rice and K. F. Herzfeld, Journ. Am. Chem. Soc., 56, No. 2, 284 (1934). ⁹ K. S. Pitzer, Journ. Chem. Phys., 5, 465 (1937).