

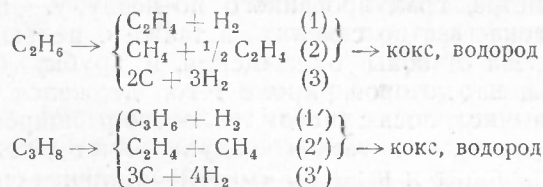
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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 <sup>(1)</sup>. Принципиальная технологическая схема, приведенная в указанной заявке, была позднее описана заграничным авторами <sup>(2)</sup>. 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 <sup>(3, 4)</sup>, проведенных при давлениях порядка 10—100 мм рт. ст., показывает, что при пребывании газа в зоне нагрева от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>-3</sup> 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  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  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, <sup>(5)</sup>) не является, по нашему мнению, экономически выгодным из-за высокого расхода электроэнергии.

Развитая за последние десятилетия советскими авторами (см. <sup>(6)</sup>) 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, <sup>(7)</sup>), к тому же эти данные содержат существенные противоречия. Проводившиеся ранее опыты велись либо

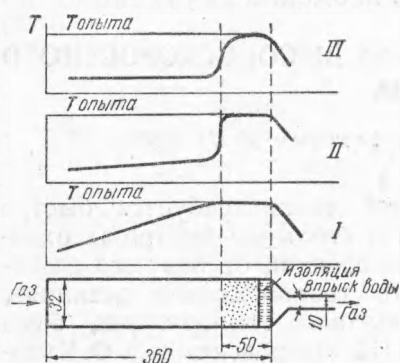


Рис. 1. I — до впуска газа, II — непосредственно после впуска газа, III — после опыта

в условиях, принципиально требующих малых давлений и количеств <sup>(5, 6)</sup> из-за использования для нагрева и охлаждения теплопередачи от стенок реакционного сосуда, либо в условиях, недостаточно фиксирующих температуру <sup>(2)</sup>. Мы попытались заполнить соответствующий пробел. В наших опытах газ (соответственно этан или пропан) пропусклся при давлении, близком к атмосферному, через предварительно разогретый песок диабазы 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 впуска тока газа вся установка промывалась азотом. Охлаждение производилось непосредственно после разогрева направленным впрыском воды в ток газа (принципиальная схема и некоторые размеры приведены на рис. 1). Количества 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-платинородиевой термопары было показано, что в процессе опыта имело место распределение температуры газа по длине трубки, 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, от 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, отдельно 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 теплоносителя 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 Подбильяка. Имеющий основное значение для технологии весовой процент газообразных олефинов, получившийся 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 получившийся 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.

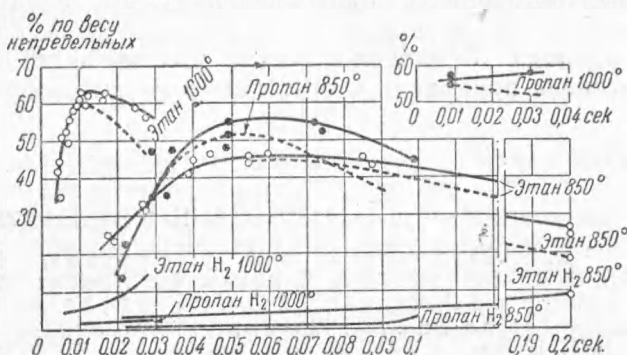


Рис. 2

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.

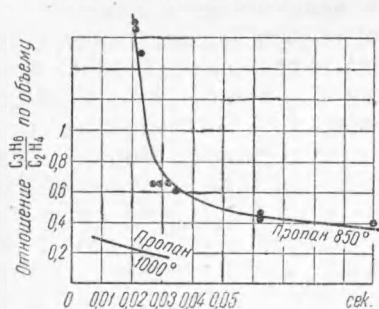


Рис. 3

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

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<sup>(8)</sup>. 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

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

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 <sup>(3)</sup>, 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

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