

Первое в России промышленное внедрение СВЧ-реакторов в нефтехимических процессах и эффективность их применения. Создана установка для СВЧ-активации пара мощностью 5-10 кВт, установленная непосредственно перед пиролизной печью на паропроводе 8". Использование этой технологии в промышленности приводит к увеличению выходов целевых продуктов пиролиза к более высокой конверсии сырья, что, в свою очередь, снижает затраты на переработку продуктов. Уменьшение смоло- и коксообразования позволит увеличить межрегенерационный пробег печей.

# ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-РЕАКТОРОВ В НЕФТЕХИМИИ

**А.И. РУМЯНЦЕВ**  
**В.В. ИВАНОВ**  
**Р.Ф. МЮЛЛЕР**  
**А.Д. СВИНЦОВ**

инженер-физик ООО «НИЦ им. Н. Тесла»  
ведущий инженер-физик ООО «НИЦ им. Н. Тесла»  
директор ООО «НИЦ им. Н. Тесла»  
заместитель директора по маркетингу ООО «НИЦ им. Н. Тесла»

г. Йошкар-Ола

## ВВЕДЕНИЕ

Получение низших олефинов термическим пиролизом углеводородов в трубчатых печах – достаточно хорошо освоенный процесс. В течение всего периода развития этого процесса российскими и зарубежными исследователями предлагались различные способы и технологии, позволяющие увеличить выходы целевых продуктов.

Последнее время наметилась тенденция к использованию воздействия различных физических полей (акустических, электромагнитных) на процесс пиролиза и на другие процессы органического синтеза. В частности, за последние 15-20 лет наблюдается рост интереса к использованию микроволнового излучения. По свидетельству авторов, эффект от действия микроволнового излучения и других полей примерно такой же, как и при использовании катализаторов. Показано, что под действием микроволнового излучения увеличивается скорость реакции, селективность образования и выход целевых продуктов, в ряде случаев наблюдается уменьшение смолообразования [1-3]. Кроме того, предварительная обработка катализатора [4] и исходных материалов [5] приводит к улучшению процесса. В работе [6] показано, что под действием микроволнового излучения происходит изменение физико-химических свойств спирто-бензиновой смеси.

Началом использования МВИ в качестве источника энергии для проведения органического синтеза можно считать 1979 г., когда появились первые работы Wall E. и Damrauer R. [7], показавшие эффективность применения данного вида энергии для ускорения химических реакций. В ряде обзорных публикаций [8-14] приведены данные по применению МВИ в лабораторных исследованиях и промышленности. Во многих случаях происходит увеличение селективности и выходов целевых продуктов. Несмотря на многочисленные исследования, в этих работах не было раскрыто влияние МВИ на механизм реакции.

«Нетермические» эффекты влияния МВИ наблюдались при предварительной обработке исходного сырья каталитического

пиролиза [15-18]. В качестве сырья пиролиза использовалась прямогонная керосиногазойлевая фракция. Реакцию проводили в трубчатом реакторе, заполненном стружкой титанового сплава марки ВТ-4, температура в зоне реакции составляла 660°C. Ниже приведены выходы некоторых продуктов пиролиза (таблица 1). Кроме увеличения выходов продуктов пиролиза, наблюдается также снижение выхода кокса. Авторы наблюдаемый эффект связывают с изменением физико-химических свойств сырья, при этом не объясняют, с чем связаны эти изменения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Пиролиз углеводородов изучен в лабораторном реакторе трубчатого типа, который представляет собой кварцевую трубу длиной 900 мм и внутренним диаметром 20 мм. Для обогрева реактора использовали электрическую печь, выполненную из трех независимых отсеков, электропитание каждого из которых регулировалось отдельно. Такая конструкция позволяла достаточно хорошо регулировать температурный профиль по длине реактора, позволяя быстро повышать температуру в средней зоне с температуры начала реакции ~ 600°C до необходимой температуры пиролиза на выходе из той зоны.

Сырье пиролиза и воду предварительно нагревали до температур 350-450°C и перед подачей в реактор смешивали. Объемная скорость паросырьевой смеси

соответствовала времени контакта 0,45 сек. Температура пиролиза составляла 845°C.

Анализ сырья и продуктов пиролиза осуществляли газохроматографическим методом. Отдельно анализировались газовые продукты (водород, углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> с примесями углеводородов C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>) и дистиллят отгона жидких продуктов пиролиза (пирокондесат с концом кипения 200-210°C). Количество газовых продуктов измерялось газовым счетчиком, пирокондесат и тяжелые смолы пиролиза – взвешивали. Количество кокса определяли расчетным путем по количеству CO<sub>2</sub>, образующегося в реакторе при выжиге воздухом. Для приближения к условиям образования кокса на пирозмеевиках промышленных печей пиролиза в лабораторном реакторе в зоне максимальных температур подвешивали пластину из сплава 45Х25Н20С2, изготовленной из материала пирозмеевика. С целью выявления структурных особенностей образующегося кокса использован метод дериватографии, сочетающий дифференциально-термический и термогравиметрический анализы.

На основе экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Проведение пиролиза прямогонного бензина в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды приводит:
  - к увеличению образования этилена и пропилена в среднем на 10 и 7% отн. соответственно; ►

Продукты пиролиза	Без предварительной обработки сырья	С предварительной микроволновой обработки сырья
Газовые продукты	15,2	24,0
Этилен	4,7	6,5
Пропилен	4,4	6,4
Бутены	1,2	3,8
Дивинил	0,9	1,0
Непредельные у/в	11,1	17,8

Табл. 1 Выход целевых продуктов (олефинов и дивинила) каталитического пиролиза керосиногазойлевой фракции, % масс

## ПЕРЕРАБОТКА / ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ

- к снижению образования побочных продуктов – неароматических углеводородов и тяжелой смолы пиролиза, в среднем на 37 и 33 % отн.;
- к увеличению образования бензола на 24 % отн. при неизменном суммарном выходе фракции ароматических углеводородов  $C_6-C_8$ ;
- к снижению образования кокса на 30 % отн..

2. Проведение пиролиза газообразного сырья – бутановой фракции и этана – в присутствии предварительно обработанной микроволновым излучением воды приводит:

- к увеличению образования этилена в среднем на 7 % отн. и увеличению образования пропилена при пиролизе бутановой фракции в среднем на 3 %;
- к снижению образования кокса на 14 и 23 % отн. соответственно.

Также доказана возможность использования более тяжелого прямогонного бензина (с высокой температурой конца кипения и с более высоким содержанием ароматических углеводородов, чем в обычном прямогонном бензине) в качестве сырья пиролиза без потерь образования целевых продуктов пиролиза и с меньшим коксообразованием.

По результатам лабораторных исследований было принято решение о проведении опытно-промышленных испытаний на этиленовой установке ОАО «Нижнекамскнефтехим».

### ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТАНОВКИ

Принцип действия установки для СВЧ-активации пара мощностью 5-10 кВт, установленной непосредственно перед печью на паропроводе 8". Каждая установка размещается в отдельном корпусе.

Предлагаемое техническое решение позволяет реализовать следующие возможности. Возможность модульного подключения блоков активации. Позволяет отказаться от магнетрона большой мощности в пользу магнетронов малой мощности с постоянными магнитами, что значительно снижает массогабаритные показатели и эксплуатационные расходы. Установка обладает меньшими затратами на обслуживание. Предлагаемый вариант имеет возможность резервирования работы. При поломке одной части установка продолжает функционировать. Сегментальная структура волновода позволяет:

1. Нарастивать (укорачивать) длину волновода, позволяя тем самым согласовывать генерируемую мощность с нагрузкой.
2. Применять оборудование для активации как пара, так и воды.
3. Проводить замену (ремонт) оборудования с минимальными затратами и временем.
4. Подключать несколько магнетронов (увеличивать /регулировать/ генерируемую мощность).

Установка экспериментальная GWC-50-K1915 предназначена для интенсификации процесса пиролиза углеводородного сырья методом активации пара разбавления электромагнитным полем высокой частоты.

Блок активации предназначен для

электромагнитной обработки жидких и газообразных сред и состоит из четырех круглых волноводов, соединённых между собой коллекторами. Блок активации устанавливается на раму и крепится к ней при помощи хомутов. Круглые волноводы состоят из трех секций. Центральная секция может заменяться при перенастройке блока активации на различные типы сред. В начальной и конечной секциях в плоскости поперечного сечения волновода расположены затыльники, предназначенные для согласования блока активации с узлом генерации.

Обрабатываемая среда поступает в блок активации, во входной коллектор, где разветвляется в четыре узла активации, представляющие собой круглые волноводы внутренним диаметром 90 мм. В волноводе посредством узла генерации возбуждается электромагнитное поле. Среда, продвигаясь вдоль волновода, взаимодействует с полем и удаляется через выходной коллектор.

На входном и выходном коллекторах расположены термопреобразователи сопротивления, сигнал с которых поступает в блок

автоматики, где обрабатывается и хранится.

Блок автоматки осуществляет общий контроль работы установки и ее отдельных блоков. Основные функции:

- сбор информации о работе всех основных блоков установки;
- вывод на экран информации о работе установки;
- предупреждение при неправильной работе какого-либо элемента установки;
- включение сигнализации при аварийном отключении установки;
- сбор и хранение информации о работе установки.

Осуществление указанных функций выполняется ПЛК программно.

### ФУНКЦИИ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ:

1. Считывание данных.
2. Вывод на дисплей основных параметров.
3. Предупреждения при неправильной работе какого-либо элемента системы.
4. Вывод на дисплей отчета об ошибке.
5. Включение/выключение насоса системы охлаждения. ►

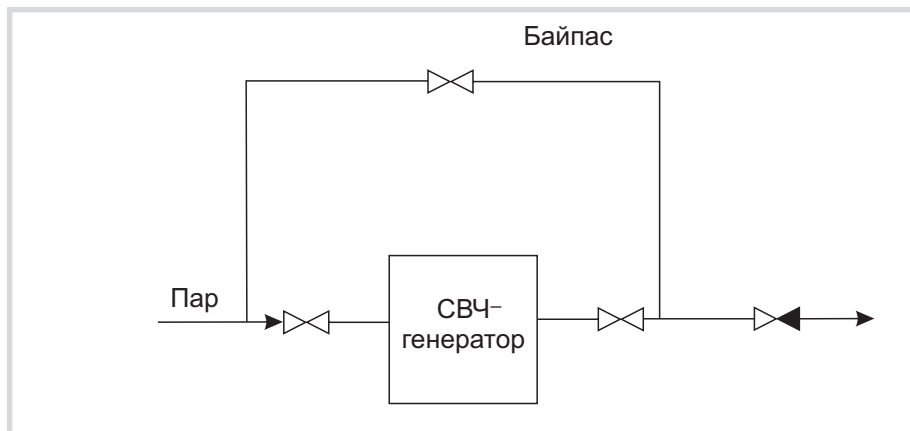


Рис. 1. Схема установки

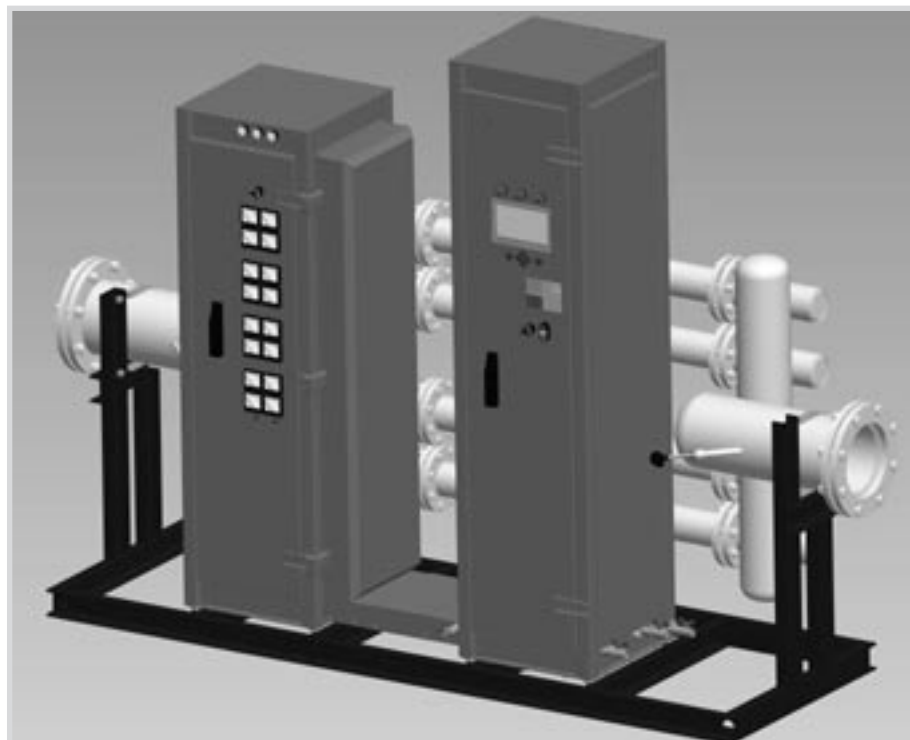


Рис. 2. 3D-модель установки

6. Аварийное отключение установки.
  7. Регулировка излучаемой мощности.
- Программно предусматривается отслеживание следующих параметров:
1. Значение температуры каждого магнетрона.
  2. Значение температуры охлаждающей жидкости после теплообменника.
  3. Значение температуры оборотной воды на входе теплообменника.
  4. Уровень охлаждающей жидкости в расширительном баке.
  5. Расход охлаждающей жидкости.
  6. Наличие обрабатываемой среды.
  7. Наличие избыточного давления азота.
  8. Утечка теплоносителя.

Во время работы на дисплее выводятся следующие параметры:

1. Температура каждого магнетрона.
2. Температура оборотной воды на входе теплообменника.
3. Температура жидкости системы охлаждения после теплообменника.
4. Температура пара на входе и выходе волновода.
5. Уровень охлаждающей жидкости.
6. Расход охлаждающей жидкости.

Шкаф генерации состоит из четырех узлов генерации, которые предназначены для генерации и передачи электромагнитного поля (излучения) в блок активации. Узел генерации представляет собой коаксиально-волновой переход (КВП) с закрепленным на нем магнетроном. Магнетрон является источником электромагнитного поля (излучения).

Для передачи генерируемой магнетроном э/м энергии в аппарате применен коаксиальный волновод, который с одной стороны закреплен к магнетрону, а с противоположной выполнено сочленение-переход «коаксиальный волновод – круглый волновод». Геометрические размеры волноводов и перехода выбраны с учетом согласования и возбуждения основных типов волн.

Использование этой технологии в промышленности приводит к увеличению

выходов целевых продуктов пиролиза к более высокой конверсии сырья, что, в свою очередь, снижает затраты на переработку продуктов. Уменьшение смоло- и коксообразования позволит увеличить межрегенерационный пробег печей. При этом в образующемся коксе увеличивается доля углеродистых соединений с относительно низкой температурой разложения, что приведет к более качественному и полному окислительному выжигу. Кроме того, снижение выхода кокса позволит расширить сырьевую базу пиролиза за счет привлечения прямогонного бензина с более высокой температурой конца кипения без потерь по выходам целевых продуктов пиролиза.

Расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения процесса пиролиза углеводородов в присутствии предварительно обработанной МВИ воды на заводе Этилена ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Оценка технико-экономических показателей осуществления процесса пиролиза с использованием обработанной воды производилась, исходя из режима работы завода Этилена в период второго полугодия 2007 г. В период с октября по ноябрь 2007г. завод Этилена работал с дневной выработкой, в среднем: этилена – 1570 т, пропилена – 670 т. При этом из бензиновых печей пиролиза было получено 895 и 422 т; этилена и пропилена соответственно; из бутановых печей – 488 и 242 т из этановой печи – 187 и 6 т. Затраты сырья составили в среднем: прямогонного бензина – 3360 т, бутановой фракции – 1370 т, этана-рецикла – 384 т. Расход пара разбавления на все печи пиролиза составил:  $(3360 \cdot 0,5 + 1370 \cdot 0,4 + 384 \cdot 0,3) = 2343$  т. Согласно полученным экспериментальным данным, прирост этилена и пропилена при пиролизе прямогонного бензина составил 10 и 7 %, при пиролизе бутановой фракции – 7 и 2 %, при пиролизе этана – 7 и 0 %. Стоимость этилена и пропилена на апрель 2008 года составляла 27000 руб/т. и 30000 руб/т соответственно.

Потребляемая мощность микроволновой

установки составляет 1,23 кВт час. Для обработки 1 кг воды от температуры 25° до 100°С необходимо 6 мин. Удельные энергозатраты (на 1 кг воды) составят  $1,23 \cdot (6/60) = 0,123$  кВт/кг. стоимость 1 кВт составляла 1,43 руб

Следует отметить, что при обработке водяного пара затраты существенно уменьшатся.

Тогда прирост этилена составит:

из бензиновых печей –  $895 \cdot 0,10 = 89,5$  т/сут;

из бутановых печей –  $488 \cdot 0,07 = 34,0$  т/сут;

из этановой печи –  $187 \cdot 0,07 = 13,1$  т/сут.

Итого за год –  $(89,5 + 34,0 + 13,1) \cdot 345 = 47127$  т/год

Прирост пропилена составит:

из бензиновых печей –  $422 \cdot 0,07 = 29,5$  т/сут;

из бутановых печей –  $242 \cdot 0,03 = 4,8$  т/сут;

из этановой печи –  $6 \cdot 0 = 0$  т/сут.

Итого за год:  $(29,5 + 4,8) \cdot 345 = 11833,5$  т/год.

Без учета изменений выходов остальных продуктов пиролиза и без учета увеличения пробега печей ожидаемый экономический эффект составит:

$(47127 \cdot 27000 + 11833,5 \cdot 30000) - 2343000 \cdot$

$\cdot 1,43 = 1,624$  млрд.руб/год. ■

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Wall E.T., Damrauer R., Lutz W. // Thermal Hydrocarbon Chemistry. Adv in Chemistry Ser. 183. Washington. 1979. p.329.
2. Michael D., Mings P., Baghurst R. // Chem.Soc.Rev. 1991. v.20. №1. p.47.
3. Григорьев А.Д., Дмитриева Н.М., Ельцов А.В. и др. // ЖОХ. 1997. т.67. в.6. с.1042.
4. Климов А.Ю., Бальжинмаев Б.С., Маркаршин Л.Л. и др. // Кинетика и катализ. 1998. т.39. №4. с.554.
5. Бухаркин А.К., Дорофеев В.А., Калинин В.Н. и др. // Наука и технология углеводородов, 2002. №3. с.12.
6. Карпов С.А. // Нефтепереработка и ►

Компонент	Сырье пиролиза							
	Прямогонный бензин (40-175 °С)		Прямогонный бензин (40-193 °С)		Бутановая фракция		Этан	
	НО	МВИ	НО	МВИ	НО	МВИ	НО	МВИ
водород	1,29	1,35	1,08	1,20	1,19	1,27	3,96	4,31
метан	13,74	15,27	13,45	14,67	20,77	22,11	2,56	3,26
этилен	27,75	29,64	26,81	27,90	38,59	40,16	52,60	56,95
пропилен	16,74	17,60	16,46	16,93	16,03	16,08	0,77	0,88
дивинил	4,99	5,09	4,71	4,85	3,25	3,43	1,57	1,79
Σ у/в C5	5,95	4,87	5,78	5,71	1,86	2,13	0,29	0,36
Σнеаром.у/вC6-C8	4,42	2,77	3,62	3,42	0,40	0,44	0,06	0,05
бензол	4,83	6,01	6,00	6,33	2,35	2,98	0,43	0,57
Σаром.у/вC7-C8	4,03	2,89	4,68	4,06	0,81	1,03	0,14	0,11
Σ у/в C9+	0,89	0,44	0,90	0,40	0	0	0	0
тяжелая смола	4,94	3,31	6,49	4,10	0	0	0	0
кокс	0,155	0,091	0,154	0,110	0,104	0,088	0,081	0,062
Жесткость [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] /	0,603	0,594	0,614	0,607	85,76	88,65	63,26	69,32

Табл. 2. Выход некоторых продуктов пиролиза прямогонного бензина в присутствии необработанного (НО) и предварительно обработанного микроволновым излучением водяного пара (МВИ)

## ПЕРЕРАБОТКА / ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ

- нефтехимия. 2007. №7. с.23-28.
- Wall E. Retorting Oil Shale by Microwave Power [Текст] / E.Wal, R.Damrauer, R.Lutz // Thermal Hydrocarbon Chemistry – Washington. - 1979. –329 p.
  - Архангельский Ю.С. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. /Ю.С.Архангельский, И.И.Девяткин // Саратов:СГТУ,1983. – 140с.
  - Рахманкулов Д.Л. Применение микроволновой техники в лабораторных исследованиях и промышленности (Обзор) / Д.Л.Рахманкулов, С.Ю.Шавшукова, Ф.Н.Латыпова и др. // Журнал прикладной химии. – 2002. – т.75. – в.9. – с.1409-1416.
  - Рахманкулов Д.Л. Применение микроволнового излучения в органическом синтезе. Современный синтез / Д.Л.Рахманкулов, С.Ю.Шавшукова, Ф.Н.Латыпова – М.: Химия. – 2003. – с.188.
  - Кубраков И.В. Воздействие микроволнового излучения на физико-химические процессы в растворах и гетерогенных системах: использование в аналитической химии / И.В.Кубраков // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т.55. – №12. – с.1239.
  - Рахманкулов Д.Л. Особенности микроволновых установок для нагрева пищевых продуктов / Д.Л.Рахманкулов, С.Ю.Шавшукова, И.Н.Вихарева // Башкирский химический журнал. – 2008. – т.15. – №1. – с.57-61.
  - Бикбулатов И.Х. Экологические и технологические проблемы обжига известняка в шахтных печах и их устранение при использовании для разложения карбоната кальция СВЧ-излучения / И.Х.Бикбулатов, Р.Р.Даминов, А.Ю.Бакиев // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – №6. – с.49-54.
  - Соболева Э.Б. Исследование процесса сушки карбоната бария в электромагнитном поле СВЧ диапазона / Э.Б.Соболева, А.В.Соболев // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – №5.

– с.35-41.

- Бухаркин А.К. Каталитический пиролиз углеводородов в контакте с титановым сплавом после предварительной волновой обработки сырья / А.К.Бухаркин, В.Н.Калинин, А.И.Кутовой // Наука и технология углеводородов. – 2000. – №1. – с.3-7.
- Бухаркин А.К. Влияние магнитной и «волновой» обработки на результативность процесса термолитиза углеводородов / А.К.Бухаркин // Наука и технология углеводородов. – 2000. – №4. – с.26-33.
- Пат. 2148610 РФ, МПК С 10 G 11/02, 15/00 Способ получения низших олефинов Бухаркин А.К., Калинин В.Н., Клыков Н.А. –№99110707; заявл. 24.05.99; опубл. 10.05.00.
- Пат. 2169167 РФ, МПК С 10 G 11/02 Способ получения низших олефинов Бухаркин А.К., Калинин В.Н., Клыков Б.С. – №102699; заявл. 07.02.00; опубл. 20.06.01.

Наименование параметра	Значение
Режим работы аппарата	Круглосуточный
Тип обрабатываемой среды	Жидкая или газообразная
Температура обрабатываемой среды, °С	200, не более
Давление обрабатываемой среды, МПа	0,8, не более
Производительность по потоку обрабатываемой среды, тонн/ч: – жидкой – газообразной	133 8
Условный проход (Ду) по потоку обрабатываемой среды, мм	200
Температура оборотного водоснабжения, °С	30, не более
Давление (Ру) оборотного водоснабжения, МПа	0,3, не менее
Требуемый расход оборотного водоснабжения, м³/ч	1,5 не менее
Условный проход (Ду) оборотного водоснабжения, мм ( // )	15 (1/2)
Давление (Ру) сжатого азота, МПа	0,3-0,75
Требуемый расход сжатого азота, м³/ч : – постоянная продувка	6, не более
Условный проход (Ду) сжатого азота, мм ( // )	15 (1/2)
Установленная мощность аппарата, кВт	15, не более
Напряжение питания, В	380
Температура окружающей среды, °С	От минус 60 до плюс 40
Относительная влажность при +15°С, %	75, не более
Масса аппарата, кг	680, не более
Габариты аппарата, мм	2675x814x1922

Табл. 3. Технические характеристики аппарата



Рис. 3. Внешний вид установки



ООО «НИЦ им. Н. Тесла»

424006, Россия, Республика  
Марий Эл, г. Йошкар-Ола,  
ул. Строителей, дом 95.  
Тел.: (917) 709-28-89,  
факс (917) 702-46-82,  
E-mail: info@teslacenter.ru

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский Центр имени Николы Тесла» – это объединение талантливых ученых, профессиональных конструкторов, технологов и других специалистов, способных разработать идею, найти оптимальное решение стоящей перед заказчиком технологической проблемы и воплотить это решение в жизнь.

#### Наши услуги:

- Технологическая экспертиза
- Консалтинг
- Рационализаторство
- Инжиниринг
- Инновации

#### Мы предлагаем:

- удешевление
- упрощение
- ускорение производственных процессов
- повышение выхода полезного продукта
- сокращение выхода побочных продуктов производства