

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Бунаев Аюр Алексеевич

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Долганов Игорь Михайлович

к.т.н., Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
доцент ОХИ ИШПР

Официальные оппоненты:

Загоруйко Андрей Николаевич

д.т.н., профессор, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН, ведущий
научный сотрудник, г. Новосибирск

Кудряшов Сергей Владимирович

д.х.н., заведующий лабораторией физико-
химических методов исследования,
заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
химии нефти Сибирского
отделения РАН, г. Томск.

Защита состоится «28» мая 2024 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.33
Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу:
634050, Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, 225 ауд.



С диссертацией можно ознакомиться в
научно-технической библиотеке Томского
политехнического университета и на сайте
dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 202__ г.

Ученый секретарь диссертационного
совета ДС.ТПУ.33
к.т.н.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'I.O. Dolganova'.

Долганова И.О.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Нефтегазовый комплекс является одной из ключевых отраслей экономики Российской Федерации. Он включает в себя добычу нефти и газа, их транспортировку, переработку в топливо и сопутствующие продукты, а также нефтехимический сектор. Последний представляет собой промышленный комплекс, перерабатывающий нефть, ее отдельные фракции, и природный газ в сырье для химических производств и предприятия данных производств, которые перерабатывают сырье в продукты с более высокой добавленной стоимостью.

Полимерная промышленность является одним из ключевых направлений развития нефтегазового комплекса, поскольку ее продукция находит все новые применения в различных аспектах деятельности человека с развитием средств производства и ростом объемов выпуска товаров широкого потребления. Ключевым элементом данного сектора является формирующее его сырьевую базу производство олефинов в трубчатых печах, в которых проводится процесс термического разложения углеводородов. Таким образом, производство и потребление непредельных соединений, особенно этилена и пропилена, непрерывно растет.

В связи с этим возникает необходимость создания новых и интенсификации действующих производств олефинов. Применение математических моделей на установке пиролиза позволит увеличить выработку стратегически важной продукции и улучшить ее качество, что позволит повысить конкурентоспособность предприятий. Поэтому тема диссертационной работы, посвященная усовершенствованию процесса пиролиза бензиновой фракции на предприятиях нефтехимического профиля на основе анализа данных с действующих установок, создания математических моделей для описания процессов термической деструкции и увеличения продолжительности эффективной работы печей является актуальной научно-прикладной задачей.

Работа выполнялась в рамках Гранта РНФ № 21-79-00233.

Цель научно-квалификационной работы

повышение эффективности процесса пиролиза бензиновой фракции путем оптимизации параметров рабочего режима трубчатой печи с использованием метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. Исследование процесса, составление схемы превращений веществ, содержащихся в бензиновой фракции и установление термодинамических и кинетических закономерностей термической деструкции молекул и радикалов углеводородов.

2. Установление кинетических закономерностей процесса образования высокомолекулярных веществ в реакционном потоке. Определение зависимости скорости осаждения прекурсоров кокса на стенку змеевика и скорости роста слоя кокса в змеевике от основных технологических параметров процесса.

3. Построение и верификация математической модели процесса, учитывающей рост слоя кокса с течением времени, распределение кокса по длине змеевика печи пиролиза, влияние толщины слоя кокса на термодинамические и кинетические параметры реакционной системы.

4. Установление закономерностей гидродинамического режима течения парогазового потока в змеевике печи при проведении процесса пиролиза бензиновой фракции с оценкой его влияния на скорость образования и накопления твердых высокомолекулярных побочных продуктов с высоким содержанием углерода.

5. Прогнозирование длительности межрегенерационного цикла работы печей пиролиза и разработка рекомендаций по повышению эффективности работы трубчатой печи пиролиза, имеющей в радиантной секции змеевик модели SRT-II, для повышения выхода этилена и пропилена с применением математической модели.

Объектом исследования является трубчатая печь пиролиза бензиновой фракции, предназначенная для получения этилена, пропилена, бутадиена и иных непредельных соединений.

Предметом исследования являются термодинамические и кинетические закономерности целевых и побочных реакций процесса пиролиза бензиновой фракции, включая реакции уплотнения и конденсации коксогенных структур.

Научная новизна

1. Установлено, что уровень детализации предложенного механизма пиролиза, включающий 1057 реакций с участием 180 компонентов и побочные реакции образования кокса, обеспечивает адекватность описания работы печи пиролиза в широком интервале изменения технологических условий: температуры от 780 до 850°C, давления сырья на входе в печь от 0,3 до 0,7 МПа, расхода сырья от 3500 до 5000 кг/ч, соотношения массовых расходов сырья и пара от 1/1 до 2/1.

2. Установлено, что отложение кокса в процессе пиролиза бензиновой фракции протекает через промежуточную стадию образования в реакционном потоке цетрена и коронена и их осаждения и описывается схемой превращений, состоящей из 7 реакций конденсации ароматических веществ. При этом образование кокса из цетрена и коронена описывается 2 реакциями полимеризации, характеризующихся значениями кинетических параметров: предэкспоненциальными множителями k_0 10^{19} моль⁻⁶ · с⁻¹ и 10^{20} моль⁻⁵ · с⁻¹, энергиями активации 35 кДж/моль для обеих реакций.

3. Установлено, что увеличению длительности межрегенерационного цикла работы печи пиролиза бензиновой фракции на 40% способствует снижение парциального давления углеводородов путем снижения давления сырья на входе в печь пиролиза с 0,4 до 0,3 МПа и увеличения доли водяного пара разбавления до 50% масс. в паросырьевой смеси, что, в свою очередь, достигается снижением массового расхода сырья с 4300 до 3500 кг/ч при температуре на входе в радиантный змеевик пиролиза 780°C.

Теоретическая значимость работы

Установлены термодинамические и кинетические закономерности протекания побочных процессов образования высокомолекулярных веществ в реакционном потоке и отложения кокса на стенках змеевика радиантной секции с учетом нестационарной природы пиролиза бензиновой фракции, которые расширяют теоретические представления о данном процессе.

Практическая значимость работы

Разработана и реализована в виде программного обеспечения нестационарная модель процесса пиролиза бензиновой фракции в трубчатой печи с учетом накопления кокса. Данная модель позволяет прогнозировать влияние технологических параметров процесса и состава перерабатываемого сырья на содержание этилена, пропилена и прочих компонентов в пирогазе и на продолжительность межрегенерационных циклов на установках пиролиза нефтехимических производств.

Таким образом, результаты данного исследования применимы для повышения общей эффективности работы промышленной установки пиролиза.

Определены оптимальные режимы работы печи пиролиза бензиновой фракции в трубчатых печах пиролиза. При расходе сырья 3500 кг/ч, давлении на входе в реактор 0,3 МПа и соотношении расходов сырья и пара 1 к 1 длительность межрегенерационного цикла составляет 56 дней, что примерно на 40% больше исходной длины, в течение которых вырабатывается примерно 1920 т этилена и 1200 т пропилена. Данные значения на 57% и 112% больше исходных.

Методология исследования

Методологической основой диссертационного исследования является положение о возможности повышения эффективности процесса пиролиза бензиновой фракции в трубчатой печи на основе исследования механизма образования и накопления кокса в змеевике реактора.

В основе методологии лежит системный подход к анализу химико-технологических процессов. Начальный этап заключается в установлении гидро- и термодинамических, а также кинетических закономерностей процесса. За этим следует составление математического описания процесса и его верификация на основе экспериментальных данных о составе пирогаза, являющегося продуктом пиролиза.

Методы исследования

Квантово-химические методы расчета термодинамических параметров химических реакций, протекающих при переработке бензиновой фракции, в пакете Gaussian 16. Анализ веществ, присутствующих в реакционной системе, электронно-структурными методами, основанными на теории функционала плотности (DFT, Density Functional Theory).

Экспериментальные методы определения элементного состава образцов кокса. Метод газовой хроматографии высокого разрешения для определения детального углеводородного состава сырьевой бензиновой фракции.

Построение кинетической модели выполнено с использованием методологии по математическому моделированию многокомпонентных термических процессов на основе физико-химических закономерностей.

Численные методы исследования сложных химико-технологических процессов: методы Рунге-Кутты второго и четвертого порядков, метод конечных разностей решения систем дифференциальных уравнений в частных производных.

Положения, выносимые на защиту

1. Схема превращений веществ в радиантном змеевике печи пиролиза бензиновой фракции, включающая реакции образования прекурсоров кокса и кокса, обеспечивает чувствительность математической модели к составу сырьевой бензиновой фракции и позволяет прогнозировать длительность межрегенерационного цикла работы печи за счет расчета скорости роста слоя кокса.

2. Механизм образования прекурсоров кокса в реакционном потоке из ароматических веществ и образования частиц кокса из осажденных к пристеночной области змеевика прекурсоров в течение процесса пиролиза бензиновой фракции, обеспечивает чувствительность модели к составу сырья, изменению технологического режима работы печи и позволяет прогнозировать длительность межрегенерационного цикла работы печи.

3. Оптимальные режимные параметры трубчатой печи пиролиза бензиновой фракции: температура 780°C, давление на входе в печь пиролиза 0,3 МПа, расход сырьевой бензиновой фракции 3500 кг/ч, соотношение массовых расходов сырья и пара разбавления 1/1 обеспечивают снижение скорости роста слоя кокса, за счет увеличения парциального давления пара в реакционной системе, что приводит к ингибированию как целевых, так и побочных реакций углеводородов. При этом увеличивается длительность межрегенерационного цикла на 40%, вследствие чего увеличивается выход этилена и пропилена на 57 и 112% соответственно.

Апробация работ

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: на III Всероссийской научно-практической конференции «Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях», г. Уфа, УГНТУ, 2020 г., на XIV Международном научно-техническом конгрессе студенческого отделения общества инженеров-нефтяников, г. Тюмень, ТИУ, 2021 г., на Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, ТПУ в 2020-2023 гг., на Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, ТПУ в 2020-2021 гг.

Имеется Акт апробации «Апробация компьютерной системы моделирования, обеспечивающей мониторинг и прогнозирование показателей печи пиролиза в рамках проекта РТО на УПУН ООО «Томскнефтехим» (Долганов И.М. Бунаев А.А., Долганова И.О.)

Личный вклад состоит в формулировке и обосновании актуальности направления проводимых исследований процесса пиролиза бензиновой фракции в трубчатых печах, проведении термодинамических исследований побочных реакций полимеризации и поликонденсации составляющих процесс коксообразования, а также определении кинетических параметров целевых реакций термического разложения углеводородов, разработке кинетической, термодинамической и гидравлической модели с учетом накопления кокса,

программной реализации данной модели, проведении исследовательских и оптимизационных расчетов на разработанной математической модели процесса, получении экспериментальных закономерностей и их теоретическом обосновании, формулировке основных положений диссертационной работы. Результаты исследований, полученные лично Бунаевым А.А. являются оригинальными.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 2 статьи в журнале из списка ВАК, 4 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, получено 1 авторское свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 197 страницах машинного текста, содержит 43 рисунка, 33 таблицы, библиография включает 104 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ современного состояния производства олефинов, применения процесса пиролиза, рассмотрены современные конструкции печей, рассмотрены имеющиеся на сегодняшний день модели пиролиза, сделаны следующие выводы:

1) На сегодняшний день переработке подвергается не только углеводородное сырье, но также промышленные отходы и биомасса. Однако, наиболее распространенным способом применения пиролиза в промышленности остается переработка углеводородного сырья, в первую очередь – бензиновых фракций, с целью формирования сырьевой базы нефтехимического сектора.

2) Анализ статистических данные показывает, что производство олефинов во всем мире растет. В России их производство на данный момент отстает от индустриально развитых стран, однако в последние годы были введены в эксплуатацию или строятся новые многотоннажные производства, что позволит существенно сократить разрыв или, возможно, стать одним из ведущих производителей.

3) Современные печи в основном выполнены в двухкамерной конфигурации, когда печь имеет одну конвекционную камеру и две радиантных камеры, соединенных в одном металлическом каркасе. При этом, конструкции радиантных змеевиков у разных производителей могут существенно отличаться. Однако, можно выделить тренд на разработку конструкций, позволяющих сократить время контакта и снизить парциальное давление углеводородов. Таким образом, на данный момент на рынке преобладают разветвленные змеевики переменного сечения и неразветвленные змеевики большого диаметра с постоянным сечением. На сегодняшний день для змеевиков от ведущих производителей время контакта составляет 0,1-0,2 с.

4) Существующие модели пиролиза в основном являются классическими, однако существуют и стохастические. Помимо материального баланса, в данных моделях рассчитываются гидравлический режим течения реакционного потока и тепловой баланс с учетом тепловых эффектов реакций и теплопереноса через стенку змеевика. Однако, большинство моделей являются стационарными, а также в них не учитывается коксообразование и сопряженные с ним процессы.

Во второй главе дана характеристика объекта исследования, приведены результаты хроматографического анализа сырьевой бензиновой фракции, представлен химизм процесса пиролиза.

Установка пиролиза является составной частью производства олефинов. Схема печи пиролиза представлена на рисунке 1.

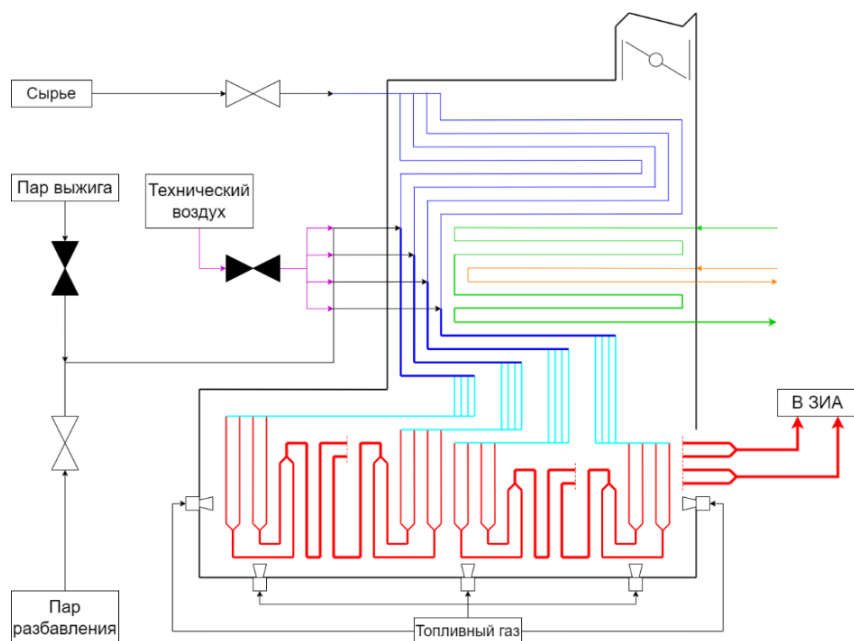


Рисунок 1 – Схема трубчатой печи пиролиза

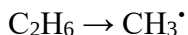
Сырьевая бензиновая фракция с температурой 30-100°C поступает в первую секцию, обозначенную синим, для предварительного нагрева в четырехпоточных змеевиках. На входе в следующую секцию, имеющую больший диаметр, обозначена утолщенной синей линией, бензиновая фракция смешивается с водяным паром. В данной секции происходит дальнейший нагрев паросырьевой смеси и перемешивание углеводородного сырья с паром. Далее паросырьевая смесь поступает в последнюю секцию, обозначенную голубым, где производится нижний нагрев до температуры 350-570°C. Из данной секции паросырьевая смесь направляется в радиантную секцию.

В камере радиации проводится процесс пиролиза. Она оборудована 150 панельными горелками, позволяющими вести двусторонний нагрев радиантных секций. Добавленный ранее пар предназначен для снижения парциального давления углеводородов.

В камере расположены 4 четырехпоточных змеевика, обозначенных на рисунке красным. Паросырьевая смесь входит четырьмя потоками в трубы диаметра 89 × 7,1 мм. Далее они соединяются в два потока из труб диаметра 114 × 7,1 мм. Те, в свою очередь, объединяются в один поток в трубе диаметра 159 × 10,8 мм. Потоки двух змеевиков на выходе из печи объединяются, и общий поток направляется в один из работающих параллельно закально-испарительных аппаратов, где он охлаждается до температуры 320-450°C за счет испарения питательной воды. Данная процедура необходима для прекращения побочных процессов.

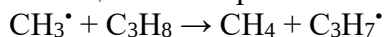
В результате анализа литературных источников и составов сырья и продуктов были выделены типы реакций, протекающих в процессе:

- 1) Инициирование цепи превращений в результате распада молекул по связи C-C:

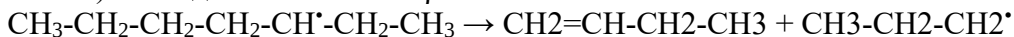


- 2) Реакции продолжения цепи, в которые вступают радикалы:

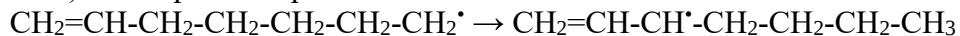
- 2.1) Реакции замещения – отщепление протона от молекулы:



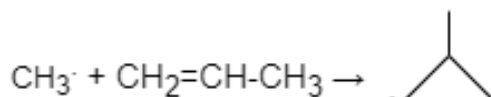
- 2.2) Распад по связи C-C в β-положении от активного атома:



- 2.3) Изомеризация радикалов:



- 2.4) Присоединение по двойной связи к алкенам:

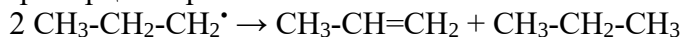


3) Обрыв цепи:

3.1) Рекомбинация двух радикалов:



3.2) Диспропорционирование:



Сделаны следующие выводы:

1. Производство олефинов включает в себя стадии ректификации и химического превращения под действием термического воздействия или на катализаторах. Установка пиролиза является ключевым элементом, так как формирует сырьевую базу всего производства.

2. Реакции в процессе пиролиза протекают по радикальному механизму. Иницирующей стадией является образование радикалов в результате распада молекул по связи С-С. Образовавшиеся радикалы вступают в различные реакции, преобладающей из которых является распад по связи С-С в β -положении относительно активного атома в силу условий ведения процесса. В результате распада образуются алкен и меньший радикал. Другой распространенной реакцией является замещение, в которой при отщеплении протона от молекулы образуются новые молекула и радикал. Цепь превращений обрывается при реакциях рекомбинации или диспропорционирования.

3. Был применен метод хроматографического анализа для определения покомпонентного состава сырья, используемого на реальном производстве. Погрешность метода составляет около 10 %.

В третьей главе представлены этапы разработки математической модели процесса пиролиза бензиновой фракции. Представлены формализованная схема превращений и кинетическая модель процесса. Предложен подход к описанию конструкции змеевика. Представлена термодинамическая модель процесса, описывающая изменение температуры реакционного потока.

Описание змеевика в модели представлено направленным графом. Узлами данного графа являются сегменты трубы. Сегменты разделяются на следующие типы: прямые участки, соединительные колени и переходники. Сегменты характеризуются внутренним диаметром, направлением течения потока в них, количеством параллельных потоков. Таким образом, назначением соединительных коленей является соединение двух прямых участков таким образом, что направление течения потока в них разнонаправленное. Переходники соединяют произвольное количество параллельных сегментов одного диаметра с также меньшим количеством сегментов другого диаметра. Каждый сегмент имеет собственное уникальное имя и указатель на следующий сегмент.

На основании теоретических представлений о механизме реакций, происходящих в процессе пиролиза бензиновой фракции, и анализа составов сырьевой бензиновой фракции и получаемого пирогаза был составлен список возможных реакций, протекающих в процессе. Среди них целевыми являются: термический крекинг и дегидрирование алканов, разрыв связи между алкильными заместителями и бензольным кольцом, дециклизация и дегидроциклизация нафтендов, дегидрирование нафтендов в ароматические вещества. К побочным отнесены: полимеризация непредельных алкильных веществ и поликонденсация ароматических веществ с образованием полиароматических коксогенных структур и образование из данных структур молекул кокса.

Был проведен анализ кинетических параметров реакций для установления зависимостей их скоростей от условий проведения процесса. Константы скоростей рассчитываются по полному уравнению Аррениуса:

$$K_{j,l,t} = K_{0j} \cdot \frac{P_{0,l,t}}{T_{l,t}^2} \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT_{l,t}}\right)$$

где $K_{j,l,t}$ – константа скорости реакции j в координате длины l от входа в змеевик в момент времени t , моль / (л · с), $K_{0,j}$ – предэкспоненциальный множитель данной реакции, моль · °K² / (Па · л · с), $P_{0,l,t}$ – давление потока в координате l в момент времени t , Па, $T_{l,t}$ – температура в сегменте

змеевика, находящегося в координате l в момент времени t , °K, E_j – энергия активации реакции j , Дж/моль, R – газовая постоянная, Дж/(моль · K).

Поскольку константа скорости является функцией от давления и температуры, то кинетическая модель находится зависит от гидравлической и термодинамической составляющих системы.

Дифференциальные уравнения концентрации по длине змеевика для каждого компонента имеют следующий вид:

$$\frac{dc_i}{dl} \cdot u = \sum W_{i,l,t}$$

где dl – шаг интегриции по длине змеевика, м, u – линейная скорость потока, м/с, $\sum W_{i,l,t}$ – суммы соответствующих скоростей реакций, протекающих в координате l в момент времени t , в которые вовлечен компонент i , умноженные на стехиометрические коэффициенты данного компонента в реакции, моль/л.

Поскольку решение задачи Коши для систем уравнений, в которых учитывается составляющая по астрономическому времени и длине змеевика занимало продолжительное время, было принято решение об описании кинетической составляющей как псевдостационарной системы. При этом, динамической составляющей является рост толщины слоя кокса на внутренних стенках змеевика.

Величина сумм скоростей реакций $\sum W_{i,l,t}$ рассчитывается по методу Рунге-Кутты четвертого порядка:

$$\begin{aligned} RK_1 &= \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod C_{k,l-1,t}^{\beta_{k,j}} \\ RK_2 &= \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod \left(C_{k,l-1,t} + \frac{\Delta t}{2} \cdot RK_1 \right)^{\beta_{k,j}} \\ RK_3 &= \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod \left(C_{k,l-1,t} + \frac{\Delta t}{2} \cdot RK_2 \right)^{\beta_{k,j}} \\ RK_4 &= \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod \left(C_{k,l-1,t} + \Delta t \cdot RK_3 \right)^{\beta_{k,j}} \\ \sum W_{i,l,t} &= \frac{1}{6} \cdot (RK_1 + 2RK_2 + 2RK_3 + RK_4) \end{aligned}$$

где $a_{i,j}$ – стехиометрический коэффициент компонента i в реакции j , $C_{k,l,t}$ – концентрация компонента k в заданной точке, моль/л, $\beta_{i,j}$ – стехиометрический коэффициент компонента k в реакции j .

Снижение энергии, затраченной на преодоление гидравлического сопротивления рассчитывается в модели по формуле Дарси-Вейсбаха:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{\Delta l}{d} \cdot \frac{\rho_{\text{газ}} \cdot u^2}{2},$$

где Δl – длина элемента змеевика, м, d – эффективный диаметр элемента змеевика, м, u – линейная скорость реакционного потока в данном элементе, м/с, λ – коэффициент потерь на трение.

Плотность паросырьевой смеси в заданной точке длины змеевика рассчитывается с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона решением кубического уравнения относительно коэффициента сжимаемости газа Z :

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2B - 3B^2) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0,$$

где A и B – функции от ацентрического фактора и критических температуры и давления.

Поиск температуры паросырьевой смеси является также задачей Коши. Уравнение теплового баланса имеет следующий вид:

$$\rho_{\text{газ}} \cdot C_p \cdot u \cdot \frac{dT}{dl} = \sum_j Q_j \cdot W_{j,l,t} + \frac{K \cdot F_t}{V_t} \cdot (T_{\text{ст},l,t} - T_{l-1,t}),$$

где C_p – молярная удельная теплоемкость реакционного потока, Дж/(моль · °K), Q_j – тепловой эффект реакции j , Дж/моль, K – коэффициент теплопроводности, Вт/(м · °K), F_t – общая площадь змеевика в момент времени t , м², V_t – общий объем змеевика в момент времени t , м³, $T_{\text{ст},l,t}$ – температура внутренней стенки в координате l в момент времени t , °K.

Молярная удельная теплоемкость была рассчитана для каждого компонента в программном пакете Gaussian 16. В качестве метода расчета был выбран B3LYP (трехпараметрический гибридный функционал Бека) из набора методов DFT (теория функционала плотности). В качестве базисного набора был выбран 3-21G.

Также в модели учитывается побочный процесс коксообразования. Выделяется два типа кокса в зависимости от механизма образования: каталитический и пиролитический.

Механизм образования каталитического кокса включает в себя следующие этапы:

- 1) Адсорбция непредельных углеводородов на металлических центрах
- 2) Образование олигомеров на поверхности металла и их дегидрирование с образованием высокоуглеродистых структур

- 3) Диффузию атомарного углерода сквозь металлическую частицу.

Диффузия углерода вызывает рост давления в местах соприкосновения металла с поверхностью змеевика, и происходит отрыв частицы от стенки. Углерод под частицей является аморфным, а его избыток направляется поверхностной диффузией на внешнюю поверхность формируемой нити кокса, где он образует графитовый слой. Процессы образования кокса на поверхности частицы и под ней являются конкурирующими, поскольку рост нити прекращается, при полном покрытии металла коксом. Схематически механизм показан на рисунке 2.

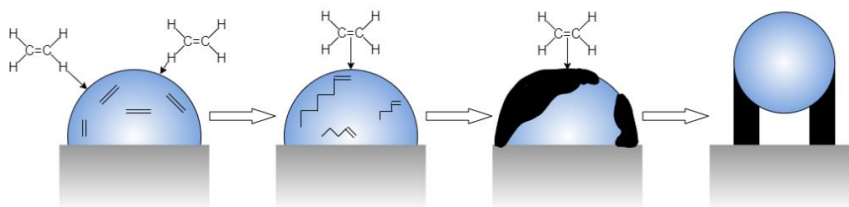


Рисунок 2 – Механизм формирования частицы каталитического кокса

Пиролитический кокс образуется в результате реакций полимеризации коксогенных полиароматических веществ в пристеночной области реактора. Коксогенные вещества образуются в результате реакций поликонденсации бициклических ароматических углеводородов.

В модели к коксогенным веществам отнесены коронен и цетрен, из которых образуется два схожих по строению вида пиролитического кокса. Обобщенная схема образования пиролитического кокса приведена на рисунке 3.

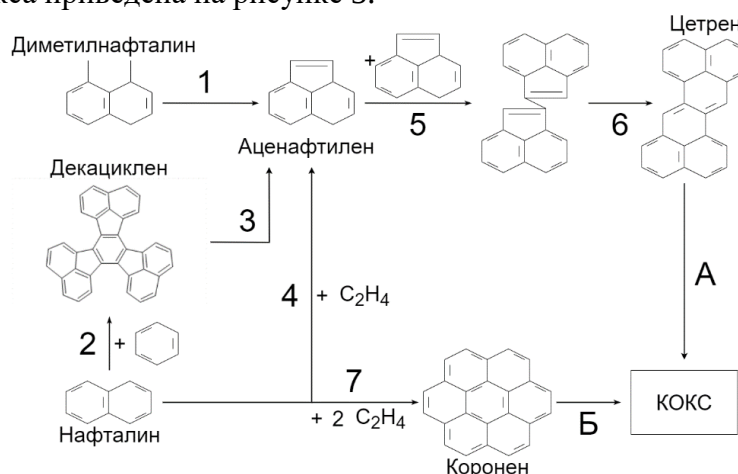


Рисунок 3 – Предполагаемая схема коксообразования

Процесс образования пиролитического кокса состоит из двух последовательных стадий: осаждение коксогенов и образование кокса. Установлено, что скорость химического превращения коксогенов в кокс существенно превышает скорости их осаждения. То есть,

лимитирующей стадией, определяющей скорость процесса пиролитического коксообразования, является осаждение.

Таким образом, для коксогенных веществ уравнение материального баланса будет иметь следующий вид:

$$\frac{dC_{i,l,t}}{dt} \cdot u = \sum W_{i,j,l,t} - R_{s,l,t},$$

где R_s – скорость осаждения коксогенов к пристеночной области из реакционного потока, моль/(л·с), которая рассчитывается как:

$$R_{s,l,t} = \frac{0.023}{(0.25 \cdot \pi)^{0.8}} \cdot \left(\frac{G_{l,t}^{0.8} \cdot \mu^{0.2} \cdot \omega_{\text{масс},i}}{d_{l,t}^{1.8} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} \cdot M_{\text{см}}} \right)$$

где $G_{l,t}$ – массовый расход в координате l в момент времени t , кг/с, $\omega_{\text{масс},i}$ – массовая доля коксогена i в реакционном потоке, $d_{l,t}$ – эффективный диаметр змеевика в координате l в момент времени t , мм, Sc – критерий Шмидта, $M_{\text{см}}$ – молярная масса смеси, г/моль, μ – коэффициент внутреннего трения газа, Па·с.

Количество моль кокса, образовавшихся за единицу времени в бесконечно малом элементарном объеме змеевика, рассчитывается как сумма следующих двух величин:

$$v_{\text{кокс корона}} = \frac{R_{s \text{ корона}}}{7} \cdot \Delta t \cdot \Delta l$$

$$v_{\text{кокс цетрена}} = \frac{R_{s \text{ цетрена}}}{6} \cdot \Delta t \cdot \Delta l$$

Соответственно, масса пиролитического кокса составляет:

$$m_{\text{кокс}} = v_{\text{кокс корона}} \cdot M_{\text{кокс корона}} + v_{\text{кокс цетрена}} \cdot M_{\text{кокс цетрена}}$$

А его объем:

$$V_{\text{кокс}} = \frac{m_{\text{кокс}}}{\rho_{\text{кокс}}}$$

Тогда прирост толщины слоя кокса выражается как:

$$\delta = \frac{D}{2} - \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \frac{V_{\text{кокс}}}{\pi \cdot \Delta l}}$$

Оценка адекватности, полученной таким образом модели проводилась сравнением результатов расчетов с проектным составом пирогаза на установке пиролиза на одном из нефтехимических предприятий России.

При проверке адекватности для формирования исходных данных о сырье пиролиза были использованы результаты хроматографического анализа сырьевой бензиновой фракции, используемой на данном предприятии. Исходные данные о расходах сырья и пара, температуры и давления ведения процесса также были получены с данной установки.

Для проверки адекватности было проведено сравнение расчетных и экспериментальных значений для 2500 точек в разных межрегенерационных циклах в течение одного года. В качестве иллюстрации в Таблицах 1 и 2 приведены результаты на начальные моменты времени пяти межрегенерационных циклов.

Таблица 1 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений выходов продуктов

Компоненты	Экспериментальное значение концентрации, % масс.	Номер расчета	Расчетное значение концентрации, % масс.	Относительная погрешность, %
Метан-водородная фракция	16,6	1	17,57	5,84
		2	18,05	8,73
		3	17,47	5,24
		4	17,54	5,66
		5	16,54	0,36

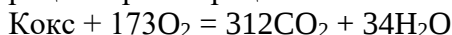
Продолжение таблицы 1

Компоненты	Экспериментальное значение концентрации, % масс.	Номер расчета	Расчетное значение концентрации, % масс.	Относительная погрешность, %
Этилен	31,1	1	30,90	0,64
		2	29,10	6,43
		3	30,70	1,29
		4	30,10	3,21
		5	31,01	0,29
Пропилен	14,6	1	14,40	1,37
		2	13,59	6,85
		3	13,60	6,85
		4	13,70	6,16
		5	14,70	0,68
ББФ	8,5	1	8,50	0,00
		2	8,55	0,59
		3	8,55	0,59
		4	8,95	5,29
		5	8,65	1,76
Пирооконденсат	12,3	1	12,20	0,80
		2	13,42	9,10
		3	12,95	5,28
		4	12,95	5,28
		5	12,40	0,80
Ароматические УВ	16,6	1	15,40	7,22
		2	17,01	2,47
		3	16,40	1,20
		4	16,47	0,78
		5	16,42	0,79
Кислородсодержащие вещества	0,3	1	0,31	3,33
		2	0,27	10,0
		3	0,33	10,0
		4	0,29	3,33
		5	0,28	6,66

Таблица 2 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений температуры и давления потока пирогаза

№	Параметры	Экспериментальные значения	Расчетные значения	Погрешность, %
1	Давление, МПа	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	1,11
	Температура, °С	837	843	0,72
2	Давление, МПа	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	1,11
	Температура, °С	830	839	1,08
3	Давление, МПа	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	3,75
	Температура, °С	835	840	0,60
4	Давление, МПа	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	1,25
	Температура, °С	836	842	0,72
5	Давление, МПа	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	5,00
	Температура, °С	838	843	0,60

Помимо оценки адекватности кинетической модели проведена также оценка адекватности модели коксообразования. Оценка проводилась сравнением расчетного значения массы отложившегося кокса и экспериментального. В основе данного метода лежит реакция горения кокса, протекающая в процессе регенерации змеевика пиролиза:



Количество подаваемого на выжиг кислорода приведено в Таблице 3.

Таблица 3 – Количество воздуха, направленного для выжига кокса

Длительность периода, ч	Расход технического воздуха, кг/ч
2	250
16	100
4	500
28	150
Итого воздуха направлено, кг	8300

Масса кокса, накопившегося в течение межрегенерационного цикла, составила 80,96 кг, тогда как в реальном змеевике накапливается 85,77 кг, что соответствует ошибке 5,61 %.

Так как ошибка расчета состава пирогаза не превышает 10%, можно утверждать, что кинетическая модель в целом адекватна. Данный уровень ошибки был принят как приемлемый, поскольку данное значение является средней погрешностью хроматографического анализа. Модель коксообразования также имеет ошибку менее 10%.

В четвертой главе установлены зависимости продолжительности межрегенерационного цикла от параметров процесса. Обнаружено, что значительное сокращение длительности происходит при увеличении температуры. Снижение давления и расхода углеводородного сырья, наоборот, увеличивает продолжительность.

Также на основе данных зависимостей была выведена корреляция продолжительности межрегенерационного цикла от скорости накопления кокса. Установлено, что длительность цикла находится в нелинейной зависимости от скорости накопления. Так, при увеличении накопления с 0,02 до 0,03 г/с цикл сокращается с 45 до 25 дней. На промежутке от 0,03 до 0,04 г/с длительность снижается до примерно 13-14 дней. Значениях больше 0,04 г/с продолжительность снижается меньшими темпами – при 0,11 г/с цикл длится 5-6 дней.

В пятой главе приведены зависимости скорости накопления кокса и выходов этилена и пропилена в начале и конце межрегенерационного цикла в зависимости от основных рабочих параметров. Также представлены результаты разработки комплекса технологических решений по оптимизации процесса пиролиза бензиновой фракции.

Температура паросырьевой смеси варьировалась от 780 до 850°C (рисунок 4). При повышении температуры на 10°C скорость накопления кокса вырастает в 1,20-1,25 раз на всем диапазоне.

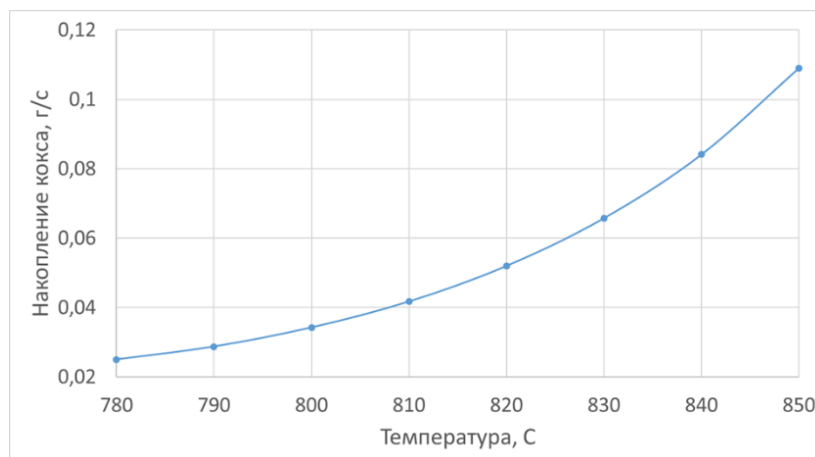


Рисунок 4 – Зависимость скорости накопления кокса от температуры сырья

Максимальные выходы этилена и пропилена, 60 и 30 % масс. соответственно, достигаются при 850°C (рисунок 5). Однако длительность межрегенерационного цикла тогда составляет только 5-6 дней.

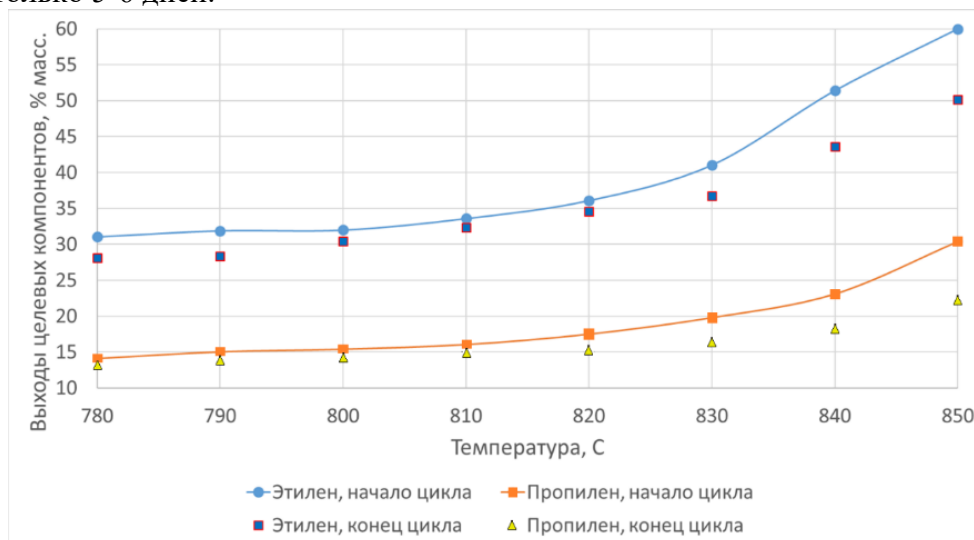


Рисунок 5 – Зависимость выходов этилена и пропилена от температуры

Таким образом, повышение температуры в целом нецелесообразно, поскольку уже при 790°C происходит сокращение межрегенерационного цикла в 1,5 раза, тогда как выход этилена повышается на 2,7 %, пропилена – на 6,6 %. При максимальной температуре межрегенерационный цикл сокращается в 8 раз, выходы увеличиваются в только 2 и 3 раза соответственно. Помимо этого, с повышением температуры возрастает разность между выходами в начале и конце межрегенерационного цикла.

Давление изменялось от 0,3 до 0,7 МПа (рисунок 6). Скорость накопления растет линейно с 0,02 г/с при 0,3 МПа до 0,041 г/с при 0,7 МПа. То есть, при повышении давления на каждые 0,1 МПа скорость накопления кокса вырастает примерно в 1,16-1,20 раз на всем диапазоне значений.

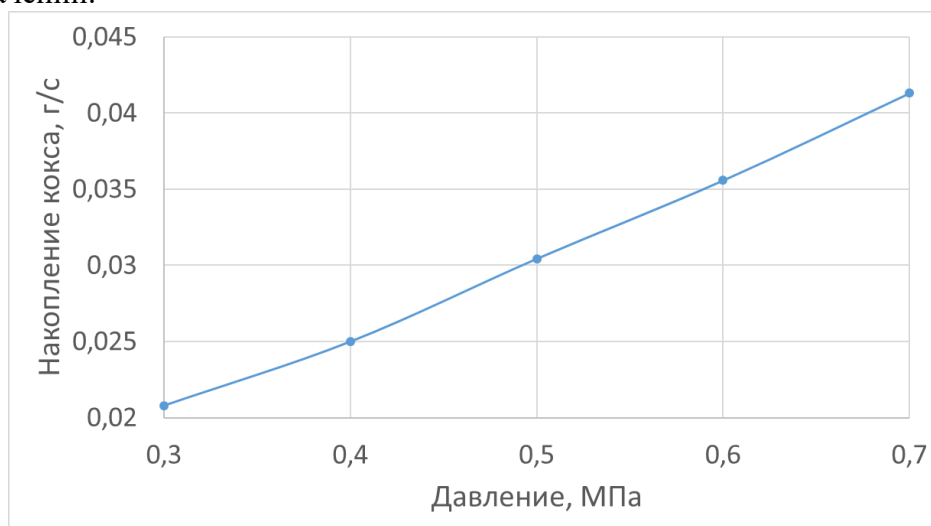


Рисунок 6 – Зависимость скорости накопления кокса от давления сырья

Максимальные выходы этилена и пропилена достигаются при 0,7 МПа – 40 и 17,4 % масс. соответственно. Однако при данном давлении длительность межрегенерационного цикла снижается до 14 дней. Исходным значением, при котором проводится процесс на действующей установке является 0,4 МПа. Таким образом, при максимальном давлении выходы вырастают на 30 и 26 % соответственно, тогда как цикл сокращается почти в 3 раза. Напротив, понижение до

0,3 МПа приводит к снижению выходов на 2,5 и 1,8% соответственно, но цикл достигает 46 дней, то есть, увеличивается на 15%.

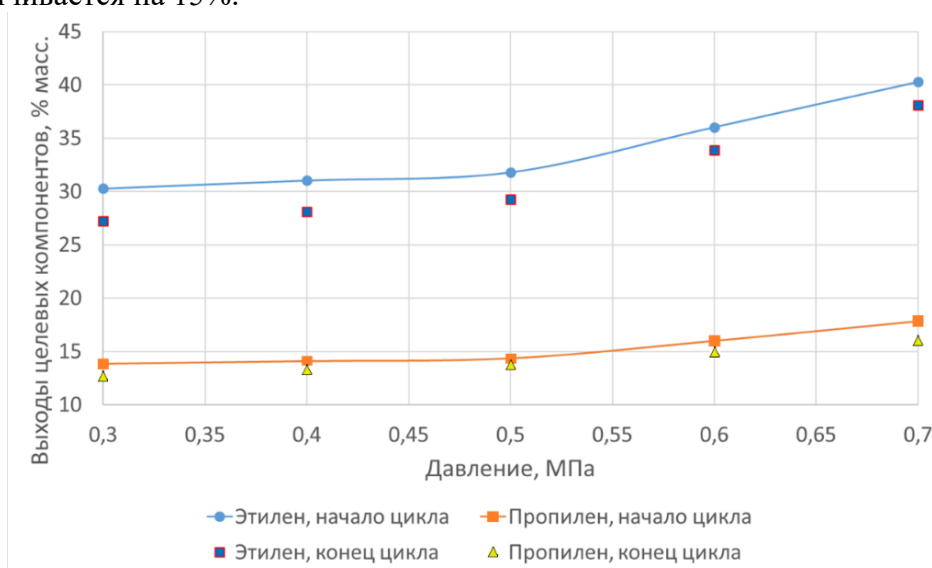


Рисунок 7 – Зависимость выходов этилена и пропилена от давления

Таким образом, повышение давления, как и температуры, нецелесообразно, поскольку увеличиваются значения парциальных давлений углеводородов, что также усиливает побочные процессы, то есть, сокращает длительность цикла. Снижение давления, наоборот, позволяет увеличить длительность, но снижаются и выходы целевых продуктов. Однако, эффект от увеличения продолжительности цикла существеннее, чем от уменьшения выходов.

Значение расхода бензиновой фракции варьировалось от 3500 до 5000 кг/ч (рисунок 8). При увеличении расхода, скорость накопления кокса снижается линейно с 0,0272 г/с при 3500 кг/ч до примерно 0,0235 г/с при 5000 кг/ч.

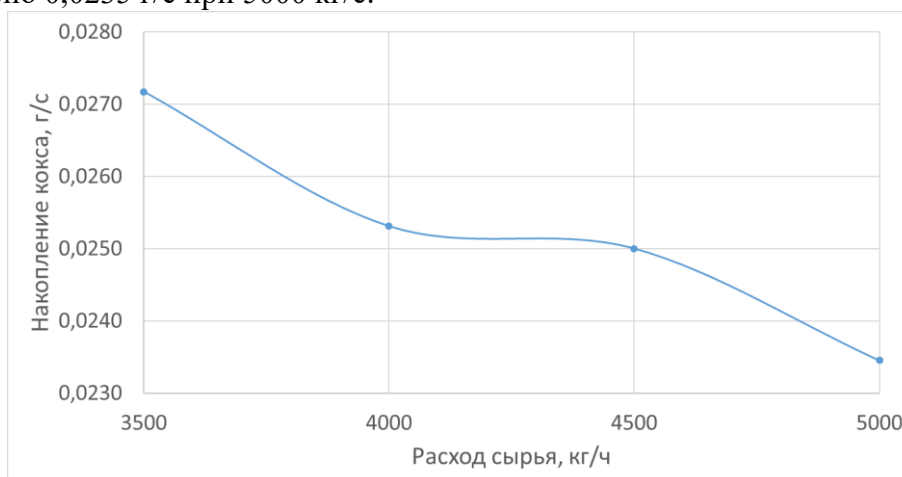


Рисунок 8 – Зависимость скорости накопления кокса от расхода сырья

Исходным значением, при котором проводится процесс на действующей установке является 4300 кг/ч.

Снижение расхода до 3500 кг/ч приводит к сокращению длительности на 22% или же до 32 дней. Выходы этилена и пропилена увеличиваются на 56 % и 106 % соответственно (рисунок 9). Таким образом, в абсолютном выражении расходы этилена и пропилена в пирогазе при 3500 кг/ч возрастают на 398 кг/ч и 408 кг/ч соответственно.

Снижение расхода до 4000 кг/ч приводит к незначительному сокращению цикла – до 37-38 дней. Выходы обоих продуктов увеличиваются на 10 %.

Увеличение расхода до 4500 кг/ч не увеличит длительность цикла, которая останется равной 40 дням. Однако снизятся выходы этилена и пропилена на 18,4 и 30,6 % соответственно. В абсолютном выражении это означает снижение расхода этилена в пирогазе с 1335 кг/ч до 1317 кг/ч, но расход пропилена практически не изменяется: 606 кг/ч против 607 кг/ч.

Установление значения расхода в промежутке между 4500 и 5000 кг/ч не имеет практического смысла, так как максимальное увеличение длительности цикла составляет 3-4 дня, то есть на 7,32%, но при этом уже при значении расхода 4600 кг/ч выход этилена снижается примерно на 11%.

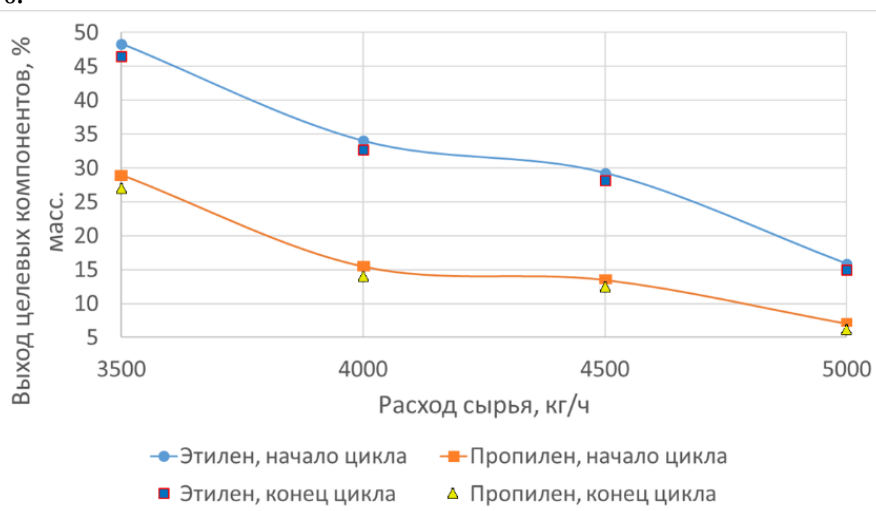


Рисунок 9 – Зависимость выходов этилена и пропилена от расхода сырья

Отношение расхода сырья к расходу пара изменялось от 1/1 до 2/1 (рисунок 10).

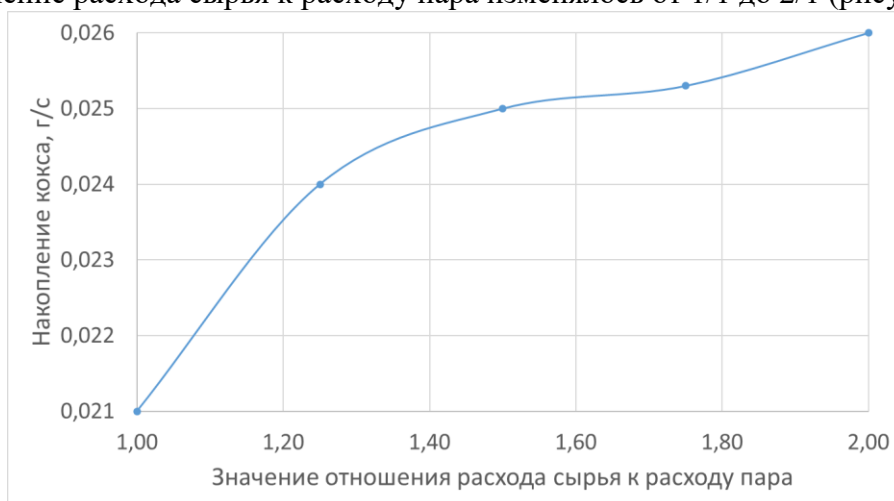


Рисунок 10 – Зависимость скорости накопления кокса от соотношения сырья и пара

При увеличении доли углеводородов в паросырьевой смеси ожидаемо растет скорость накопления кокса. При этом, при увеличении соотношения с 1/1 до 1,25 происходит резкий, на 14,3%, рост скорости накопления, тогда как при дальнейшем увеличении изменение скорости накопления гораздо меньше.

Соответственно, вырастают и выходы олефинов, поскольку увеличиваются парциальные давления (рисунок 11).

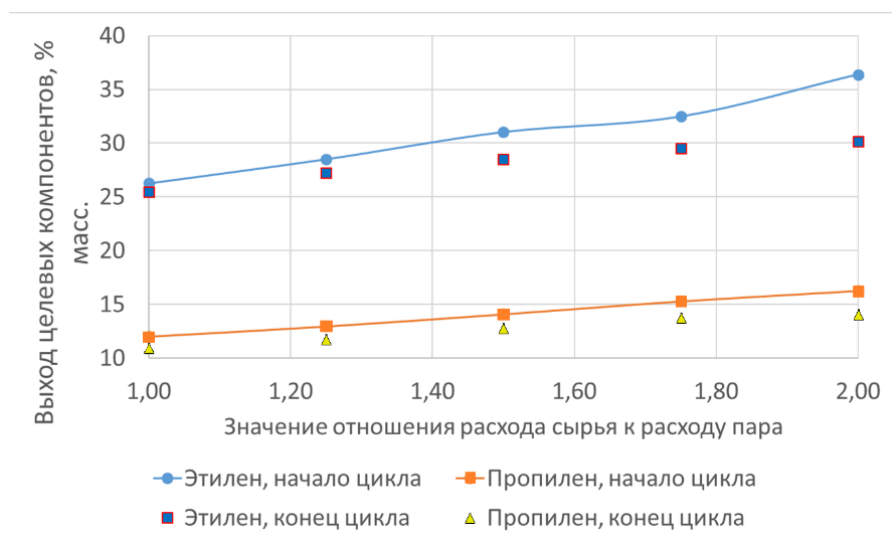


Рисунок 11 – Зависимость выходов этилена и пропилена от соотношения расходов сырья и пара

Данная зависимость отличается от других, приведенных выше. Во-первых, для этилена наблюдается рост разницы между выходами в начале и в конце цикла, как это было при увеличении температуры. Во-вторых, почти на всем диапазоне значений варьируемого параметра снижение выхода пропилена, в отличие от этилена, остается примерно на одном уровне.

При снижении соотношения до 1/1 выходы обоих продуктов снижаются примерно на 15%, и на 16% снижается скорость коксообразования. Но необходимо заметить, что данное соотношение достигается только при максимальном расходе пара разбавления и минимальном – сырья, поэтому расход этилена в пирогазе составит 902 кг/ч, пропилена – 402 кг/ч, что является значительным снижением по сравнению с исходным значением. При соотношении 1,25/1 цикл увеличивается на 3 дня, а выходы олефинов снижаются на 8%. Обратная ситуация при увеличении соотношения до 1,75/1. Происходит рост выходов этилена и пропилена на 4 и 8% соответственно, но длительность цикла сокращается также на 3 дня. В случае если сырья в 2 раза больше, то на 17,5% сокращается цикл, и выходы растут на 17,2 % и 15,4 % соответственно.

На основе данных зависимостей можно сделать следующие выводы об оптимальном режиме ведения процесса. Увеличение температуры не является целесообразной мерой, поскольку снижает эффективность процесса, то есть, значительно увеличивает выходы олефинов, но существенно сокращает длительность межрегенерационного цикла. Таким образом, для варьирования остается три параметра: давление, расход сырья и соотношение расходов сырья и пара. Для нахождения оптимального режима работы были проведены расчеты для всех возможных комбинаций значений данных параметров.

Исходной точкой является набор параметров со следующими значениями. Расход сырья – 4300 кг/ч, давление сырья на входе в печь – 0,4 МПа, температура паросырьевой смеси на входе в радиантную секцию – 780°C, отношение расходов сырья и пара – 1,5/1. В расчетном составе пирогаза при данных условиях содержится 31,5 % масс. этилена и 14,1% масс. пропилена, скорость коксоотложения составляет 0,025 г/с. Так как выработка этилена и пропилена при данных условиях в течение цикла снижается незначительно, то расходы этилена и пропилена в пирогазе составляют в среднем 1272 кг/ч и 589 кг/ч соответственно в течение 40 дней. То есть, за межрегенерационный цикл вырабатывается 1221 т этилена и 565 т пропилена.

Добиться наибольшего увеличения длительности межрегенерационного цикла дает снижение давления. Таким образом, межрегенерационный цикл увеличится на 20%, до 48 дней. При этом, выходы снизятся до 30,3 % для этилена и 13,9 % для пропилена, что соответствует средним расходам 1237 кг/ч и 571 кг/ч. Суммарно за 48 дней выработка олефинов составит примерно 1425 т этилена и 657 т пропилена, что соответствует увеличению на 16% для обоих веществ.

Дополнительное снижение расхода сырья до 3500 кг/ч при давлении 0,3 МПа приведет к сокращению цикла до 42 дней. Однако, выход этилена повысится до 47,6 % масс., пропилена – до 28,7 % масс. В среднем расходы в пирогазе составят 1627 кг/ч этилена и 945 кг/ч пропилена. То есть, за 42 дня будет получено 1640 т этилена и 952 т пропилена, что на 14% и 43,8% соответственно больше, чем при понижении давления и на 33% и 67% соответственно по сравнению с базовыми условиями.

Снижение расхода до 3500 кг/ч позволяет увеличить долю пара разбавления до 50%. Тогда цикл будет длиться 56 дней. При этом выходы олефинов составят 42,6 % масс. для этилена и 26,7 % масс. для пропилена. В среднем расходы олефинов в пирогазе составят 1428 кг/ч и 891 кг/ч соответственно, что соответствует выработке 1919 т этилена и 1197 т пропилена в течение цикла. Данные значения на 18,0 % и 25,7 % больше, чем аналогичные показатели для предыдущего расчета и на 57,0 % и 111,8 % – по сравнению с исходными условиями.

В заключении подведены итоги проведенного исследования, даны рекомендации по повышению ресурсоэффективности проведения процесса пиролиза бензиновой фракции в трубчатых печах.

Выводы

1. В течение процесса пиролиза происходит образование побочных высокоуглеродных веществ – кокса. Кокс разделяется на два типа в зависимости от механизма образования. Каталитический кокс образуется в результате адсорбции на активных центрах переходных металлов и последующих каталитических реакций олигомеризации и дегидрирования. При этом, углерод диффундирует сквозь металл, в результате чего под частицей образуется нить кокса, отрывающая частицу от поверхности. Образование кокса на частице и его диффузия под нее – конкурирующие процессы, так как каталитическое коксообразование прекращается при полном покрытии коксом металла. Пиролитический кокс образуется в результате осаждения полиароматических коксогенных веществ, которые в пристеночной области вступают в химические реакции образования кокса. При этом, скорость пиролитического коксообразования определяется скоростью осаждения коксогенов как самой медленной стадии.

2. Математическая модель трубчатой печи пиролиза, учитывающая образование и накопление кокса в змеевике, гидравлическое сопротивление, возникающее в змеевике, конструкцию змеевика, а также теплоперенос и тепловые эффекты реакций, позволяет прогнозировать продолжительность межрегенерационных циклов работы реактора в зависимости от технологических параметров процесса и состава сырья.

3. Повышение температуры процесса значительно повышает выходы этилена и пропилена, однако соответствующее снижение межрегенерационного цикла делает данную меру нецелесообразной. Повышение давления также нецелесообразно, несмотря на увеличение выходов, тогда как снижение позволяет значительно снизить скорость коксообразования, при этом, выходы снижаются незначительно. Изменение расхода не так выражено, по сравнению с предыдущими двумя параметрами, сказывается на скорости накопления кокса, однако увеличение значения данного параметра серьезно понижает выходы олефинов. Некоторые соотношения расходов сырья и пара разбавления возможны только при определенных значениях расхода сырья в силу технических ограничений. Увеличение доли пара разбавления до 50% масс. позволяет наиболее значительно увеличить длительность межрегенерационного цикла, что, несмотря на снижение выходов олефинов, позволяет за счет большей длительности цикла повысить интегральную выработку.

4. На основе выведенных зависимостей выходов целевых компонентов и скорости накопления кокса от основных рабочих параметров были найдены оптимальные параметры ведения процесса: температура не изменяется и остается равной 780°C, давление на входе снижается до 0,3 МПа, расход углеводородного сырья снижается до 3500 кг/ч и вместе с тем это позволяет довести соотношение расходов сырья и пара до значения 1/1.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Долганов И. М., **Бунаев А. А.**, Долганова И. О., Чиркина Н. А. Математическое моделирование пиролиза пропан-бутановой фракции с учетом накопления кокса // Деловой журнал Neftegaz.RU. - 2020 - №. 3. - С. 30-36

2. Долганов И. М., **Бунаев А. А.**, Долганова И. О. Нестационарная математическая модель пиролиза бензиновой фракции с учетом образования и накопления кокса // Деловой журнал Neftegaz.RU. - 2023 - №. 5. - С. 14-24

Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science

3. Dolganov I. M., **Bunaev A. A.**, Dolganova I. O. Unsteady-State Mathematical Modeling of Hydrocarbon Feedstock Pyrolysis // Processes. - 2020 - Vol. 11 - №. 8 Article number 1394. - P. 1-13. doi: 10.3390/pr8111394

4. **Бунаев А. А.**, Долганов И. М., Долганова И. О., Юрьев Е. М. Нестационарное моделирование пиролиза бензиновой фракции = Unsteady-state simulation of gasoline fraction pyrolysis // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. - 2023 - Т. 334 - № 3. - С. 73-88. doi: 10.18799/24131830/2023/3/3935

5. **Bunaev A. A.**, Dolganov I. M., Dolganova I. O. Unsteady state simulation of gasoline fraction pyrolysis [Electronic resources] // South African Journal of Chemical Engineering. - 2022 - Vol. 42. - P. 146-155. doi: 10.1016/j.sajce.2022.08.007.

6. **Bunaev A. A.**, Dolganov I. M., Dolganova I. O. Non-Stationary Computer-Aided Simulation of gasoline Fraction Pyrolysis // Petroleum and Coal. - 2021 - Vol. 63 - №. 3. - P. 612-620

Другие публикации

7. **Bunaev A. A.**, Dolganova I. O., Dolganov I. M., Ivanchina E. D., Chernyshov M. N., Mezheva M. Y. Simulation of hydrocarbon pyrolysis non-stationary process // XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24): Abstracts, Milano, September 12-17, 2021. - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021 - P. 289-290

8. **Бунаев А. А.**, Долганова И. О., Долганов И. М. Нестационарное математическое моделирование пиролиза бензиновой фракции // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2 томах, Томск, 17-20 Мая 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - Т. 2 - С. 39-41

9. **Бунаев А. А.**, Долганова И. О., Долганов И. М., Иванчина Э. Д., Чернышов М. Н., Межова М. Ю. Математическое моделирование процесса пиролиза // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне, Томск, 6-10 Апреля 2020. - Томск: Изд-во ТПУ, 2020 - Т. 2 - С. 274-276

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

10. **Бунаев А. А.**, Долганов И. М., Долганова И. О. Цифровая математическая модель процесса пиролиза углеводородного сырья с учетом его механизма протекания, физико-химических закономерностей и накопления кокса № 2022668231. – 2022