

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

БУНАЕВ АЮР АЛЕКСЕЕВИЧ

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

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Долганов Игорь Михайлович

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА	13
1.1 Обзор процессов пиролиза различных типов сырья и области применения их продуктов	13
1.2 Анализ современного состояния процессов пиролиза углеводородного сырья	25
1.3 Конструкции реакторов пиролиза	29
1.3.1 Общие сведения о современных печах пиролиза	30
1.3.2 Печи Lummus Technology.....	35
1.3.3 Печи Millisecond KBR.....	38
1.3.4 Печи Shaw Group.....	40
1.3.5 Печи TechnipFMC	41
1.3.6 Печи Linde.....	42
1.4 Подходы к моделированию пиролиза	44
1.4.1 Существующие модели пиролиза бензиновой фракции.....	44
1.4.2 Модель SPYRO.....	54
1.5 Постановка цели и задач исследования	60
Выводы по главе 1	61
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ	63
2.1 Химизм процесса пиролиза.....	63
2.2 Описание производства олефинов пиролизом бензиновой фракции	71
2.2.1 Описание технологической цепочки производства олефинов и место пиролиза в ней	71
2.2.2 Пиролиз бензиновой фракции в трубчатых печах.....	77
Выводы по главе 2.....	81
ГЛАВА 3 ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ	83
3.1 Описание змеевика пиролиза.....	83
3.2 Разработка формализованной схемы превращений углеводородов	87
3.2.1 Разработка кинетической модели пиролиза бензиновой фракции	90
3.3 Расчет гидравлического сопротивления	94
3.3.1 Расчет плотности реакционного потока	95

3.4 Расчет температуры реакционного потока	96
3.5 Модель коксообразования	98
3.5.1 Каталитический кокс	99
3.5.2 Пиролитический кокс	101
3.6 Оценка адекватности модели	104
Выводы по главе 3	112
4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЦИКЛА РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ	114
Выводы по главе 4	121
5. РАЗРАБОТКА ПРАКТИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА	122
5.1 Зависимости выходов целевой продукции и скорости накопления кокса от основных технологических параметров	122
5.1.1 Динамика выходов и накопления в зависимости от температуры процесса	122
5.1.2 Динамика выходов и накопления в зависимости от давления процесса..	125
5.1.3 Динамика выходов и накопления в зависимости от расхода углеводородного сырья.....	128
5.1.4 Динамика выходов и накопления в зависимости от соотношения расхода углеводородного сырья к расходу пара разбавления	131
5.1.5 Динамика выходов и накопления в зависимости от соотношения суммы концентрации в сырье пятичленных углеводородов к сумме концентрации шестичленных.....	135
5.2 Поиск оптимального режима работы печи пиролиза	138
Выводы по главе 5	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ А	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	162
ПРИЛОЖЕНИЕ В	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	171
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	175
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	197

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Полимерная промышленность является одним из ключевых направлений развития нефтегазового комплекса, поскольку ее продукция находит все новые направления применения в различных аспектах деятельности человека с развитием средств производства и ростом объемов выпуска товаров широкого потребления. Ключевым элементом данного сектора экономики является получение олефинов с помощью пиролиза углеводородного сырья, который формирует сырьевую базу нефтехимических производств. Процесс пиролиза проводится в трубчатых печах, и его целевыми продуктами являются этилен и пропилен, потребление которого непрерывно растет.

Проведение процесса пиролиза осложняется побочным процессом образования кокса – высокомолекулярных соединений с высоким содержанием углерода. Отложение данного вещества на внутренней стенке змеевика печи приводит к увеличению потерь давления реакционным потоком, вследствие чего в течение всего времени работы печи снижаются выходы целевых олефинов. Помимо этого, отложения кокса создают участки теплового напряжения на внешней поверхности змеевика, что может привести к его прогару. Таким образом, необходимо периодически останавливать работу печи, чтобы выжечь накопившийся кокс паровоздушной смесью. Промежуток времени между выжигами кокса, в течение которого проводится пиролиз, называется межрегенерационным циклом.

К настоящему времени накоплен значительный опыт по совершенствованию процесса пиролиза углеводородного сырья в трубчатых печах. Работы в данной области можно разделить на два направления. В рамках первого направления проводится усовершенствование элементов печи: поиск конструкций горелок и змеевиков, позволяющих повысить эффективность процесса, внедрение новых материалов футеровок. Другим направлением является разработка математических

моделей для оптимизации технологических параметров процесса и прогнозирования его состояния, которые разделяются на стохастические и детерминированные. Стохастические основаны на технологиях машинного обучения и больших данных, тогда как детерминированные основаны на химических и физико-химических законах. Таким образом, детерминированные модели позволяют сформулировать закономерности протекания процесса, что позволяет провести его более глубокий анализ и сформировать стратегию оптимизации.

На сегодняшний день существует большое количество работ, посвященных разработке детерминированных моделей пиролиза. Данные модели различаются рассматриваемым сырьем процесса. Так, существуют модели пиролиза чистых веществ, например, этана или гексана – данные исследования направлены главным образом на выявление кинетических параметров реакций, в которые вступают данные вещества в процессе пиролиза. Существуют также модели пиролиза смесей углеводородов, например, СУГ или бензиновых фракций. Для последних характерна разница в подходах к детализации состава: существуют как максимально точные покомпонентные представления, так и описания в виде наборов псевдокомпонентов, которые объединяют в себе группы сходных по свойствам чистых веществ. Однако, при моделировании пиролиза зачастую не учитывается процесс образования и накопления кокса на внутренних стенках змеевика и связанная с этим нестационарная природа процесса, из-за чего кинетические и физико-химические закономерности данного процесса не были в полной мере изучены.

Поэтому тема диссертационной работы, посвященная усовершенствованию ведения процесса пиролиза бензиновой фракции на предприятиях нефтехимического профиля на основе анализа данных с действующих установок, созданию математических моделей для описания процессов термической деструкции и увеличению продолжительности эффективной работы печей является актуальной научно-прикладной задачей.

Работа выполнялась в рамках Гранта РФФИ № 21-79-00233 «Разработка цифровой математической модели процесса пиролиза углеводородного сырья с учетом его механизма протекания, физико-химических закономерностей и нестационарности за счет накопления кокса».

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

Для достижения цели решались следующие **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.

Методология и методы 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.

В работе применяются квантово-химические методы расчета термодинамических параметров химических реакций, протекающих при переработке бензиновой фракции: с использованием электронно-структурных методов, основанных на теории функционала плотности (DFT, Density Functional Theory) выполнен анализ веществ, участвующих в реакционной схеме процесса, с определением функциональных зависимостей теплоемкостей данных веществ от температуры процесса, а также энтальпий реакций.

В диссертационном исследовании использованы экспериментальные методы определения элементного состава образцов кокса и метод газовой хроматографии высокого разрешения для определения детального углеводородного состава сырьевой бензиновой фракции и продуктов пиролиза.

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

Решение систем дифференциальных уравнений в частных производных выполнено с использованием численных методов исследования сложных химико-технологических процессов: метод Рунге-Кутты второго и четвертого порядков, метод конечных разностей.

Научная новизна работы состоит в том, что:

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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Схема превращений веществ в радиантном змеевике печи пиролиза бензиновой фракции, включающая реакции образования прекурсоров кокса и самого 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.

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 заключается в следующем:

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.

Показана принципиальная возможность повышения эффективности ведения процесса пиролиза бензиновой фракции путем изменения значений технологических параметров печи, что позволяет добиться увеличения длительности межрегенерационных циклов, а также увеличения выработки целевых продуктов в течение цикла.

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 исходного значения, в течение которых вырабатывается примерно 1920 т этилена и 1200 т пропилена. Данные значения на 57% и 112% больше исходных.

Имеется акт о внедрении технологической системы моделирования процесса пиролиза бензиновой фракции углеводородов в образовательном процессе Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Разработанная на основе математической модели компьютерная программа апробирована на одном из нефтехимических предприятий России, что подтверждается актом апробации «Апробация компьютерной системы моделирования, обеспечивающей мониторинг и прогнозирование показателей печи пиролиза в рамках проекта RTO на УПУН ООО «Томскнефтехим» (Долганов И.М., Бунаев А.А., Долганова И.О.)

Личный вклад соискателя 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.

Степень достоверности результатов. Относительная погрешность математической модели процесса пиролиза бензиновой фракции не превышает 10 %. Достоверность полученных результатов также подтверждается большим объемом обработанных экспериментальных данных, которые включают технологический режим работы установки пиролиза бензиновой фракции, результаты лабораторных анализов сырья и образцов кокса, выполненных с применением современных аналитических методов.

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.

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

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА

Целью процесса пиролиза прямогонных бензиновых фракций в современной нефтехимической промышленности является получение олефинов – сырья производства различных полимеров.

При этом следует вести процесс таким образом, чтобы поддерживать минимальной скорость накопления кокса в змеевике печи и максимальной – общую выработку олефинов в течение межрегенерационного цикла, что достигается путем подбора условий проведения процесса при имеющемся составе перерабатываемого сырья.

1.1 Обзор процессов пиролиза различных типов сырья и области применения их продуктов

В настоящее время в большом количестве научных работ рассматривается процесс пиролиза различных видов сырья: ископаемого, растительного, а также антропогенного. Сферами применения данного процесса являются различные аспекты деятельности человека и секторы промышленности, в первую очередь - нефтехимический.

В свете общемирового тренда на защиту окружающей среды большое количество исследований посвящено применению процесса пиролиза для переработки различных отходов с целью получения вторичного сырья. Двумя основными направлениями в данной области являются переработка автомобильных шин, что является критической проблемой для развивающихся стран таких как, например, КНР, а также переработка пластиковых отходов. Так, проблемам переработки шин посвящены работы [1-5]. В работе [1] рассматриваются в целом результаты более ранних исследований, а также

оценивается современное состояние переработки автомобильных шин и применения технического углерода, полученного из них. Обсуждаются и сравниваются закономерности термического разложения шин различных составов. Оценивается влияние конструкции реактора, типа и состава шин, а также технологических параметров на выход и качество получаемого технического углерода. Рассмотрены физические и химические характеристики получаемого технического углерода, а также проведено сравнение с техническим углеродом, получаемым при переработке углеводородного сырья. Обобщаются перспективы развития применения технического углерода из вторичного сырья. В работе [2] рассматривается способ переработки шин пиролизом с помощью микроволнового излучения. Были исследованы образующиеся в процессе газообразные, жидкие и твердые продукты. Основными компонентами пирогаза в данном процессе являются H_2 , CH_4 и C_2H_4 . Жидкие продукты являются многокомпонентными смесями органических соединений с большим содержанием ароматических веществ и лимонена. Твердые продукты характеризуются высоким содержанием аморфного углерода и неорганических соединений (SiO_2 , SO_3 и ZnO). Установлено, что применение микроволнового излучения при пиролизе позволяет сократить время переработки шин до примерно 20 минут. В работе [3] было представлено исследование пиролиза шин при $500\text{ }^\circ\text{C}$ с биоуглем, полученным в результате газификации древесины тополя при $850\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что биоугольный катализатор в значительной степени повлиял на рост выходов летучих веществ и свойства получаемого технического углерода. Биоугольный катализатор также промотирует крекинг лимонена, основного жидкого продукта, с образованием большого количества пропана в газообразных продуктах пиролиза и алканов и алкенов в смоле пиролиза. Таким образом, показано, что данный вид биоуголя может быть потенциальным катализатором пиролиза шин. В работах [4,5] представлены способы получения лимонена пиролизом использованных шин. При этом, в [4] рассматривалось также получение дизельного топлива, однако цетановое число оказалось намного ниже, чем у традиционного дизеля, тогда как

содержание серы – намного выше. В работе [5] рассматривалось повышение выхода лимонена при фотопиролизе шин.

В работе [6] представлен обзор способов пиролитической переработки пластика. Рассмотрены последние достижения в области ведения процесса и усовершенствования конструкций реакторов, обобщенно показана оптимизация процесса и разработка катализаторов, обсуждены текущие проблемы пиролиза пластика, подчеркнута важность и значение создания замкнутого цикла производства пластмасс. В работе [7] представлен пиролиз пластмасс с помощью микроволнового излучения с использованием катализаторов на основе железа с целью преобразования полиэтилена высокой плотности в водород и углеродные нанотрубки. Был предложен многостадийный механизм, основанный на том, что выходы веществ и состав продуктов пиролиза в основном определяются способностью к поглощению микроволн и активностью катализаторов. Экспериментальные результаты показали, что катализаторы с высокими диэлектрическими потерями способствуют выходу газа и росту углеродных нанотрубок. Большое количество работ направлено на исследование совместного пиролиза пластика с другими видами сырья, что, например, показано в работах [8-11]. Данные работы демонстрируют исследования процесса пиролиза пластиков с различным органическим сырьем: пчелиным воском, растительной биомассой, пищевыми отходами. Основными целями являлись изучение возможности получения биотоплива, как альтернативного энергоносителя, изучение основных кинетических и физико-химических закономерности процесса, определение выходов и составов продуктов.

Работы [12-15] рассматривают процессы пиролиза биомассы, в первую очередь – для получения биотоплива. В [12] приводится обзор научных исследований и технологий в данной области пиролиза с указанием текущего состояния промышленного применения. Также оценивается эффективность некоторых технологий с точки зрения производства водорода. Так, например, показана потенциальная применимость каталитического пиролиза в реакторах вытеснения и микроволнового пиролиза. Представлен технико-экономический

анализ рентабельности пиролиза биомассы в промышленных масштабах. В [13] используется машинное обучение для моделирования количества и качества продуктов (биоуголь, бионефть и синтез-газ), которые образуются при микроволновом пиролизе биомассы. Набор данных, представляющий различные типы биомассы, микроволновых поглотителей и условий реакций, создан с помощью литературных источников, а также с применением технологий data mining. Три модели машинного обучения (регрессия опорных векторов, регрессия случайного леса и регрессия усиления градиента) используются для моделирования процесса на основе 14 дескрипторов, описывающих свойства компонентов. В [14] проводилась оценка использования обожженной сосновой древесины в качестве сырья пиролиза. Собранные образцы были разделены на сгоревшую часть и незатронутую пламенем. В результате чего были получено два типа биомассы: сырая и горелая. Лигноцеллюлозный состав был оценен с помощью термогравиметрии. Оценка кинетики пиролиза биомассы методом KAS показала, что энергия активации реакции разложения для сырого образца составляет 192 кДж/моль и 169 кДж/моль для горелого. Биомасса подвергалась пиролизу в реакторе из боросиликатного стекла с неподвижным слоем катализатора при температурах в диапазоне 673–773°K. Сгоревшая биомасса показала низкие выходы бионефти (около 31%), которые увеличиваются с повышением температуры пиролиза. Кроме того, выход биоугля из горелой биомассы всегда был выше, чем у сырой во всем диапазоне температур. Испытания каталитического пиролиза с использованием карбонатных катализаторов (CaCO_3 , Na_2CO_3 и Li_2CO_3) показали результаты сопоставимые с щелочными карбонатными аналогами. В [15] рассматриваются разработки в области моделирования пиролиза биомассы в реакторах с псевдоожиженным слоем средствами вычислительной гидродинамики (CFD). Представлена взаимосвязь между молекулярными размерами, размерами частиц, размерами ячейки CFD и размерами реактора, а также моделью Эйлера-Лагранжа (EL) и моделью Эйлера с несколькими потоками (MFM). Также дается обзор теоретических основ и практических приложений четырех основных моделей в масштабе частиц: модели однородного преобразования, модели

прогрессивного преобразования, поверхностной модели и скорректированной модели однородного преобразования. Обсуждается взаимодействие моделей в масштабе частиц с моделями CFD в масштабе ячейки, а также с моделями в молекулярном масштабе.

Таким образом, для нетрадиционного сырья пиролиза можно выделить следующие продукты и их области применения, как показано в Таблице 1.

Таблица 1 – Продукты, получаемые в процессе пиролиза нетрадиционных видов сырья, и области их применения

Сырье	Продукт	Применение
Шины	Сажа, технический углерод	Наполнитель резин и пластмасс
Пластики	Олефины, непредельные соединения в целом	Вторичные пластики
	Биотопливо	Возобновляемый источник энергии
Биомасса	Биоуголь	Удобрения, рекультивация почв
	Синтез-газ	Возобновляемый энергоноситель, получение оксида углерода и водорода, синтез метанола, синтез Фишера—Тропша

Тем не менее, основным применением пиролиза является переработка углеводородов. В работах [16-29] представлены исследования переработки различных смесей и/или отдельных веществ.

В [16] предложена математическая модель, описывающая трехмерную динамику газового потока в реакторе пиролиза этана с учетом тепловых эффектов от поглощенного лазерного излучения. Модель предназначена для изучения возможности управления конверсией реагентов с помощью непрерывного излучения CO₂-лазера. Моделировался пиролиз под действием лазерного излучения с плотностью мощности до $2 \cdot 10^3$ Вт/см². Численная модель разработана с использованием пакета ANSYS Fluent, дополненного жесткой системой обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих кинетическую схему радикально-цепных реакций, и пользовательскими модулями уточнения физико-

химических процессов. В работах [17,18] была исследована возможность проведения окисления этана под давлением. Анализ путей реакций показал, что реакции экзотермического окисления и эндотермического пиролиза связаны, что ограничивает выходы этилена и ацетилена. Был предложен процесс физического разделения подачи тепла и реакций пиролиза в реакторе с поперечным впрыском. Для моделирования сложного турбулентного течения и реакционных процессов применялись методы вычислительной гидродинамики в сочетании с механизмом реакций GRI 3.0. Результаты показали возможность получения высоких выходов этилена и ацетилена (69%). На основе гидродинамической модели были дополнительно оптимизированы рабочие параметры и конструктивные характеристики реактора. В работе [19] исследовано получение этилена и водорода путем термического крекинга этана в смеси с водяным паром. Кроме того, исследуется влияние использования диоксида углерода вместо пара на отложение кокса. По результатам двух испытаний пиролиз в присутствии CO_2 показывает лучшие результаты, чем традиционный, с водяным паром, из-за более высокого выхода этилена и водорода и меньшей толщины слоя кокса. Результаты моделирования показывают, что длина межрегенерационного цикла реактора в присутствии CO_2 становится в два раза больше, чем в присутствии пара. В [20] пиролиз этана изучался методом лазерной абсорбционной спектроскопии. Выходы этана, этилена, метана и ацетилена определялись при разложении этана в аргоне при температуре от 1178 до 1527°K и давлении 3,1–4,2 атм. Шесть лазеров с разными длинами волн, позволили идентифицировать все основные продукты пиролиза. Было установлено, что другие вещества образуются в незначительных количествах. Полученные динамики концентраций дают представление о разложении этана, что позволяет внести уточнения в современные кинетические модели.

В работе [21] исследовался пиролиз углеводородов в уменьшенном реакторе из кварцевых трубок. Концентрации компонентов на выходе измерялись с помощью метода газовой хроматографии, время контакта контролировалось изменением объемного расхода потока, его значение находилось в диапазоне 10–

90 мс, температура поддерживалась постоянной для каждого эксперимента с точностью $\pm 5^\circ\text{K}$ в диапазоне $1000\text{--}1100^\circ\text{K}$, давление атмосферное. Пиролизу подвергались этан, н-бутан и н-додекан. Представлен анализ экспериментальных данных для уточнения кинетических параметров. В [22] был исследован пиролиз н-алканов $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$ и смесей н-алканов данного диапазона при температурах $650\text{--}800^\circ\text{C}$. Было обнаружено, что увеличение длины цепи и температуры способствует ускорению процессов распада, который более выражен при низкой температуре. При увеличении длины цепи увеличиваются выходы 1-гексена, 1,3-бутадиена, циклогексена и бензола, уменьшаются для метана, этана, пропилена и бутенов, но практически не изменялись для этилена и пропана. Установлено, что полученные закономерности одинаковы для пиролиза отдельных алканов ряда $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$, и, таким образом, была предложена реакционная схема. В статье [23] была представлена модель пиролиза алканов с образованием этилена, пропилена и 1,3-бутадиена с учетом влияния компонентов нормального строения и циклических структур. Был проведен пиролиз н-пентана, н-гексана, н-гептана, н-октана, н-нонана, н-декана, циклогексана, метилциклогексана, смесей н-гексана и циклогексана, а также смесей н-гептана и метилциклогексана при $650\text{--}800^\circ\text{C}$, измерялось содержание этилена, пропилена и 1,3-бутадиена. Для описания процесса использована кинетика псевдопервого порядка. Было установлено, что циклоалканы могут быть представлены псевдокомпонентом циклогексана. Были также предложены квадратично-обратнопропорциональная, линейная и экспоненциальная функции для моделирования влияния длины цепи, содержания циклоалканов и температуры реакции на образование легких олефинов, соответственно. Полученная модель корректно описывает образование этилена и пропилена, но адекватность по бутадиену-1,3 ограничена. Гибкость модели подтверждена адекватностью расчетов образования легких олефинов при пиролизе нескольких различных смесей углеводородов. В работе [24] моделировался пиролиз н-гексана, н-гептана, циклогексана, метилциклогексана и смеси н-гексана и циклогексана при $650\text{--}830^\circ\text{C}$. Показано, что нормальная структура н-гексана обуславливает образование алкил-радикалов вследствие распада одинарной связи C-C. Также при распаде

циклогексана, образуются алкенильные и алкильные радикалы в результате последовательных реакций раскрытия кольца, изомеризации и разложения. Таким образом, пиролиз циклогексана по сравнению с пиролизом н-гексана имеет низкую селективность по легким алканам и олефинам, но более высокую селективность по бутадиену-1,3, циклогексену и ароматическим соединениям. При пиролизе смеси н-гексана и циклогексана образование радикалов происходило в основном за счет распада н-гексана, что инициировало большое количество реакций отщепления водорода, что в свою очередь способствовало разложению циклогексана. При увеличении содержания циклогексана данный процесс ингибировался. При этом отщепление водорода радикалом от циклогексана и н-гексана являются конкурирующими процессами. Повышение температуры ослабляло как ингибирующее действие циклогексана на разложение н-гексана, так и ускоряющее действие н-гексана на разложение циклогексана, что объяснялось уменьшением скорости реакции отщепления водорода при высокой температуре. В [25] был предложен метод увеличения конверсии легких алканов с помощью модифицированных цеолитов при каталитическом пиролизе. Было обнаружено, что выход олефинов при дегидрирующем крекинге был примерно на 15% выше, чем при традиционном крекинге протонированием. Таким образом, для стимулирования расщепления С-Н связей в алканах использовались бифункциональные цеолиты ZSM-5 модифицированные фосфором и переходными металлами для усиления процессов дегидрирования и крекинга алканов. Было установлено, что цеолит Ag-P-ZSM-5 может увеличить конверсию алканов C₅-C₇ на 4–36%, выход олефинов на 1,5–15% по сравнению с цеолитом P-ZSM-5. Также показано, что модификация серебром увеличивает количество кислотных центров Льюиса и, таким образом, способствовать разрыву С-Н связей.

В работе [26] был предложен подход к повышению эффективности пиролиза бензинов путем добавления 1,2-дифенилэтана в качестве инициатора радикального распада. Была исследована конверсия н-гексана, выбранного в качестве представителя бензиновой фракции, с 1,2-дифенилэтаном и без него в течение 0,5–30 мин при 400 и 440°C и проведен анализ продуктов. Установлено, что добавление

1,2-дифенилэтана значительно повышает конверсию н-гексана при данных условиях. Также значительно вырос выход газообразных продуктов: алканов C_1 - C_4 и α -олефинов. Повышение вызвано тем, что радикалы, образующиеся в результате распада связи C-C между метильными группами, вступают в реакции отщепления атомов водорода от 1,2-дифенилэтана и н-гексана и присоединения к алкил-радикалам, образующимися в результате крекинга н-гексана. Увеличение количества газообразных продуктов линейно зависит от количества бензильных радикалов. В [27] приводятся результаты исследования кислотно-катализируемого пиролиза бензиновой фракции, в котором пропилен и этилен получены на цеолите ZSM-5 модифицированном редкоземельными, щелочноземельными и щелочными элементами, переходными металлами и фосфором. Кроме того, обсуждается влияние кислотных свойства цеолита, соотношения Si/Al и условий процесса на выходы этилена и пропилена, а также обобщается влияние модифицирующих элементов на механизм каталитического пиролиза. В статье [28] была разработана полная трехмерная модель инструментами вычислительной гидродинамики для исследования динамических процессов в радиантной секции. Данная модель состоит из стандартной модели турбулентного потока, дополненной кинетической моделью крекинга и подробной моделью горения. В основе модели лежит предложенный итерационный алгоритм для улучшения эффективности процесса. Полученные профили скорости, температуры и концентрации использовались для исследования зависимостей в процессе коксообразования и накопления побочных веществ. Концентрация кокса на выходе из змеевика составляла $1,9 \cdot 10^{-3} \%$ (масс.), а расчетное время контакта составляло 0,29 с. В [29] исследован процесс пиролиза нефти в среде теплоносителя при ультракоротком времени контакта. Эксперименты проведены в диапазоне температур на входе в реактор 1240–1400°K. Получены данные о распределении температуры и состава продуктов вдоль оси реактора. Обнаружено значительное увеличение выхода этилена относительно печного способа пиролиза. В работе [30] представлены результаты исследования пиролиза додекана, выбранного в качестве представления бензиновой фракции, как с паром разбавления, так и без него. В ходе исследования применялись различные

трехмерные синусоидальные микропористые каналы в субмикронных кристаллах цеолитов ZSM-5 и BEA. Цеолит BEA показал более высокую поверхностную кислотность, чем ZSM-5. Кроме того, добавление пара значительно повлияло на структуру цеолитов, хотя их активность к крекингу не изменилась. При отсутствии пара реакция переноса водорода протекает в меньшей степени по сравнению с цеолитом BEA, что приводит к более высокому образованию легких олефинов и газа, чем при использовании ZSM-5. Присутствие пара при пиролизе на ZSM-5 благоприятствовало мономолекулярному крекингу, что приводило к более высокому, чем на BEA, выходу легких олефинов. Таким образом, на соотношение этилен/пропилен влияет структура цеолита, на которую, в свою очередь, влияет добавление пара. В [31] проводилась оценка потенциального повышения выхода этилена и пропилена, что может быть достигнуто за счет отдельного пиролиза легких и тяжелых фракций нефти с использованием собственных параметров процесса для каждой из них. В лабораторном реакторе пиролиза поддерживалась температура в интервале 760–810°C. Сырье имело различные соотношения смешения легкой и тяжелой фракций. При максимальной температуре пиролиз легкой фракции обеспечил выход этилена 24,1 % масс., в то время как из тяжелой было получено 13,6 % масс. Выход как этилена, так и пропилена имеет тенденцию к снижению с увеличением содержания тяжелой нефти в смешанном сырье. Полученные результаты свидетельствуют о наличии взаимного влияния компонентов друг на друга, что приводит к нелинейной зависимости выхода продуктов от соотношения смешения, поэтому принцип аддитивности не применим в моделировании данного процесса.

Целевыми продуктами пиролиза углеводородов в промышленности являются в первую очередь этилен и пропилен. Области их применения перечислены в Таблицах 2 и 3 соответственно.

Таблица 2 – Основные продукты переработки этилена и области их применения

Продукт	Применение
Полиэтилен низкой плотности, ПЭНП	Упаковка и предметы бытового назначения: пакеты, пищевые контейнеры, вспененный полиэтилен, одноразовая посуда и прочее
Полиэтилен высокой плотности, ПЭВП	Формование выдувных бутылок, бочек и канистр, экструзия газовых и водопроводных труб и прочее
Линейный полиэтилен низкой плотности, LLDPE	Стрейч-пленка, химически нейтральные баки, дорожные разделяющие блоки, плотные мешки (в т.ч. мусорные), пленки для мульчирования и прочее
Сшитый полиэтилен, РЕХ	Изготовление напорных труб для холодного и горячего водоснабжения, систем отопления, изоляции кабелей высокого напряжения, специальные строительные материалы
Сверхвысокомолекулярный полиэтилен, СВМПЭ	Баллистические и пуленепробиваемые жилеты, уплотнения в гидравлических и пневматических системах, в узлах сухого трения, эндопротезы суставов и другое
Уксусная кислота	Растворитель в производстве ацетилцеллюлозы, ацетона и красителей, производство в терефталевой кислоты
Окись этилена	Получение этиленгликолей – для производства антифризов и тормозных жидкостей, целлофанов
Стирол	Полистирол, пенопласт, модифицированные полиэфиры, пластики акрилонитрил-бутадиен-стироловые и стирол-акрилонитриловые пластики, напалм

Таблица 3 – Основные продукты переработки пропилена и области их применения

Продукт	Применение
Полипропилен	Упаковка бытового и технического назначения, трубы, электро-, вибро- и шумоизоляционные материалы
Кумол	Присадка для повышения октанового числа бензинов, органический синтез фенола и ацетона
Акриловая кислота	Производство акриловых эмульсий для лакокрасочных материалов, пропитка тканей и кожи, сырье производства строительных смесей и клеев

Продукт	Применение
Изопропиловый спирт	Антисептик в медицине, растворитель химической промышленности, автомобильные жидкости, косметика, парфюмерия и бытовая химия, компонент получения зарина

Также важными продуктами являются бутадиен-1,3, ароматические соединения и другие. Другие основные продукты и их применение показаны в Таблице 4.

Таблица 4 – Прочие продукты пиролиза и их применение

Продукт	Применение
Бутадиен-1,3	Синтетические каучуки
Бутан-бутиленовая фракция	Синтетические каучуки, производство алкилатов
Фракция (смесь) ароматических углеводородов: - Бензол - Толуол - Ксилолы	- Синтез этилбензола и кумола; сырье производства капролактама; нитрование для получения нитробензола – сырье производства анилина, прекурсор взрывчатых веществ, компонент ракетного топлива, искусственных красителей и ароматизаторов - Производство взрывчатых веществ, многокомпонентных растворителей, синтез бензойной кислоты - Растворители лаков, мастик и др., компонент красителей, синтез изомеров фталиевой кислоты
Жидкие продукты пиролиза	Выделение сольвентной фракции, ароматических углеводородов, в качестве растворителя и моторного топлива, получение светлых нефтеполимерных смол
Смола пиролизная тяжелая	Компонент сырья в производстве технического углерода, кокса, темных нефтеполимерных смол, суперпластификаторов бетонов

1.2 Анализ современного состояния процессов пиролиза углеводородного сырья

Согласно [32] и [33] в период с 2015 по 2022 мировой объем потребления этилена вырос с примерно 140 млн тонн до примерно 160 млн тонн, пропилена – с примерно 90 млн тонн до примерно 110 млн тонн, чему не помешал в том числе кризис, связанный с эпидемией коронавируса. При этом, росло также и годовое производство этилена и пропилена. Так, в 2015 году было произведено примерно 150 млн тонн этилена и примерно 110 млн тонн пропилена, тогда как в 2022 году данные показатели составили приблизительно 190 и 130 млн тонн соответственно. На рисунках 1 и 2 представлены графики роста производства и потребления этилена и пропилена соответственно.

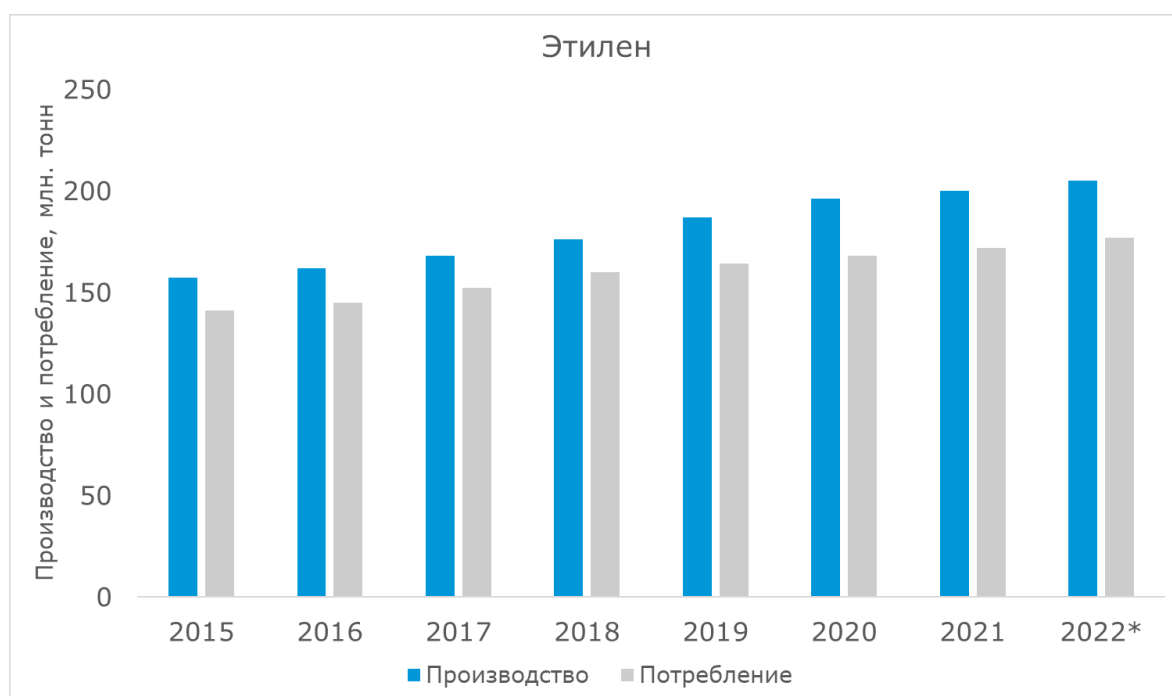


Рисунок 1 – Мировое производство и потребление этилена в период 2015-2022 гг.

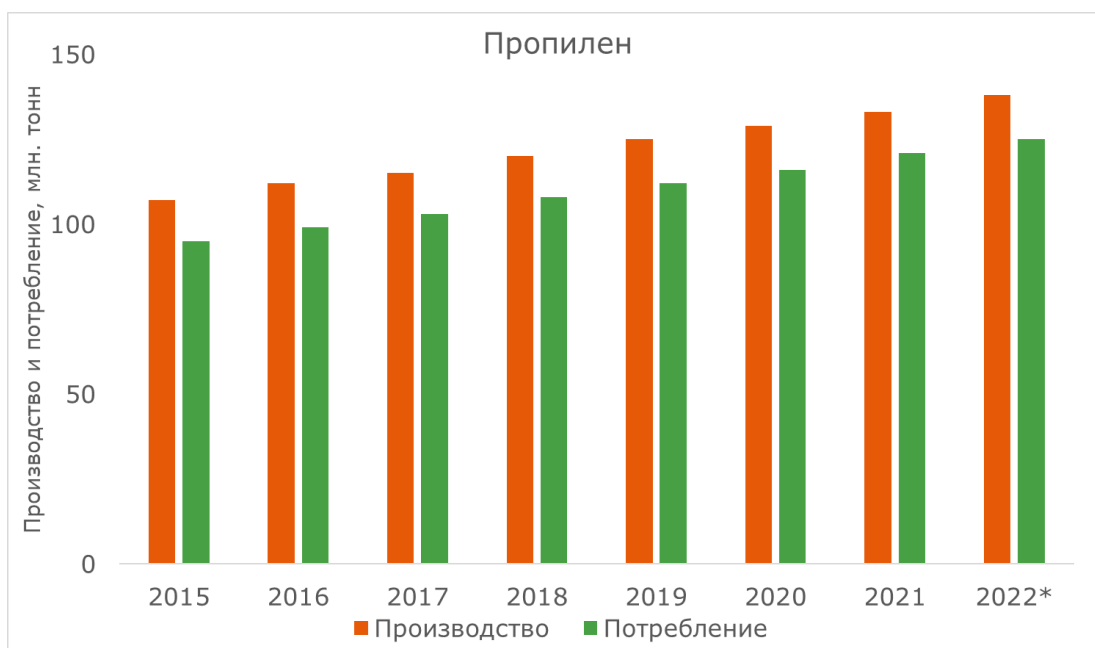


Рисунок 2 – Мировое производство и потребление пропилена в период 2015-2022 гг.

В 2022 году мировой оборот на рынке этилена и пропилена составил 360,6 млрд долларов США, и ожидается, что к 2030 году данный показатель составит 583,8 млрд долларов США [34].

В Таблице 5 перечислены страны, производящие больше всего этилена [35].

Таблица 5 – Крупнейшие страны-производители этилена

Страна	Мощность, млн. тонн/год
США	28,4
КНР	13,8
Саудовская Аравия	13,2
Япония	6,7
ФРГ	5,8
Республика Корея	5,8
Канада	5,5
Сингапур	5,0
Иран	4,7
Тайвань	4,5

При этом, в 2020 году производство этилена в РФ выросло до 4,2 млн тонн в год и в 2024-2025 гг. вырастет примерно на 80% за счет запуска производств на Амурском ГХК и Иркутском Заводе Полимеров [36]. В дальнейшем, при благоприятных условиях, будет введен в эксплуатацию Балтийский Химический Комплекс, который повысит выработку этилена еще примерно на 3 млн тонн в год.

В Таблице 6 приведены нефтехимические корпорации, занимающие лидирующие позиции по производству этилена в мире [37].

Таблица 6 – Крупнейшие корпорации-производители этилена в мире

Корпорация	Число заводов	Производительность, тыс. тонн/год
ExxonMobil (США)	19	12515
Dow Chemical (США)	18	12145
SABIC (Саудовская Аравия)	13	10842
Royal Dutch Shell (Нидерланды)	13	9358
Sinopec (КНР)	12	6375
Total (Франция)	11	5933
LyondellBasell (Великобритания)	8	5200
National Petrochemical (Иран)	7	4734
Ineos (Великобритания)	6	4656
Formosa Petrochemical (Тайвань)	5	4476

Таким образом, значительная часть производительных мощностей этилена в мире находится в собственности трех компаний, что является объективным следствием монополизации рынка в условиях капиталистического способа производства и распределения.

В Таблицах 7 и 8 представлены крупнейшие в России предприятия-производители этилена и пропилена соответственно.

Таблица 7 – Крупнейшие предприятия в России, производящие этилен

Предприятие	Мощность по этилену, тыс. тонн/год
ООО «Западно-Сибирский Нефтехимический Комбинат»	1500
ПАО «Казаньоргсинтез»	640
ПАО «Нижнекамскнефтехим»	600
ООО «Сибур-Кстово»	385

Продолжение таблицы 7

Предприятие	Мощность по этилену, тыс. тонн/год
ООО «Ставролен»	350
ООО «Газпром нефтехим Салават»	340
ООО «Томскнефтехим	300
ОАО «Ангарский завод полимеров»	300
ОАО «Уфаоргсинтез»	210
ЗАО «Новокуйбышевская НХК»	180

Таблица 8 – Крупнейшие предприятия в России, производящие пропилен

Предприятие	Мощность по пропилену, тыс. тонн/год
ООО «Западно-Сибирский Нефтехимический Комбинат»	500
ПАО «Нижнекамскнефтехим»	280
ОАО «Уфаоргсинтез»	185
ООО «Сибур-Кстово»	170
ООО «Ставролен»	140
ООО «Газпром нефтехим Салават»	140
ООО «Томскнефтехим»	140
ОАО «Ангарский завод полимеров»	140
ПАО «Казаньоргсинтез»	60
ЗАО «Новокуйбышевская НХК»	40

Таким образом, большинство мощностей по производству этилена и пропилена принадлежит ПАО «Сибур-Холдинг», поскольку Россия включена в мировую капиталистическую систему, и, следовательно, в ней также действуют законы рыночной экономики.

В Таблице 9 представлена мировая структура сырьевой базы пиролиза [38].

Таблица 9 – Распределение сырья пиролиза в мире

Сырье	Доля в общемировой переработке, %
Этан	28
Сжиженные газы (пропан, бутан, пропан-бутановая фракция)	14
Прямогонные бензины	53
Гидроочищенные керосино-газойлевые фракции	5

При этом, в различных странах отличается друг от друга структура сырьевой базы пиролиза. В Таблице 10 перечислены страны и основной тип сырья, используемый местными предприятиями в процессе пиролиза, а также доля, которую данное сырье занимает в переработке [39].

Таблица 10 – Основное сырье пиролиза по странам

Страна	Вид сырья	Доля в сырьевой базе, %
КНР	Прямогонный бензин	73,3
США	Этан	49,1
ФРГ	Прямогонный бензин	57,4
Франция	Прямогонный бензин	60
Япония	Прямогонный бензин	80,3
Канада	Этан	69,7

Структура сырьевой базы России в целом не сильно отличается от таковой в других странах Евразии – наблюдается преобладание в ней прямогонных бензинов. Тем не менее, за счет богатства и разнообразия ископаемых углеводородных ресурсов, нет существенного преобладания прямогонных бензинов, как показано в Таблице 11 [38].

Таблица 11 – Структура сырьевой базы пиролиза в России

Вид сырья	Доля в переработке, %
СУГ	45
Бензиновая фракция	47
Этан	8

1.3 Конструкции реакторов пиролиза

В настоящее время существует большое количество конструкций печей пиролиза, применяемых для производства олефинов в промышленном масштабе термическим крекингом углеводородного сырья. В случае, если рассматривать также нетрадиционные виды сырья, варианты процесса с применением

катализаторов, а также лабораторные реакторы, то ряд печей станет еще шире, что, однако, выходит за рамки данной работы.

1.3.1 Общие сведения о современных печах пиролиза

В верхней части печи расположена конвенционная камера, где углеводородное сырье нагревается восходящими дымовыми газами. В ней также происходит смешение с сырьем пара разбавления. Паросырьевая смесь перегревается перед входом в змеевик радиантной секции до переходной температуры, необходимой для осуществления процесса. Для газообразного сырья требуется только энергия, необходимая для нагрева сырья и пара до переходной температуры, тогда как жидкое необходимо предварительно нагреть до температуры испарения с учетом скрытой теплоты испарения. Таким образом, экономия энергии осуществляется за счет предварительного подогрева сырья и питательной воды котла-утилизатора, перегрева пара разбавления и пара высокого давления.

Типичное расположение элементов печи показано на рисунке 3.

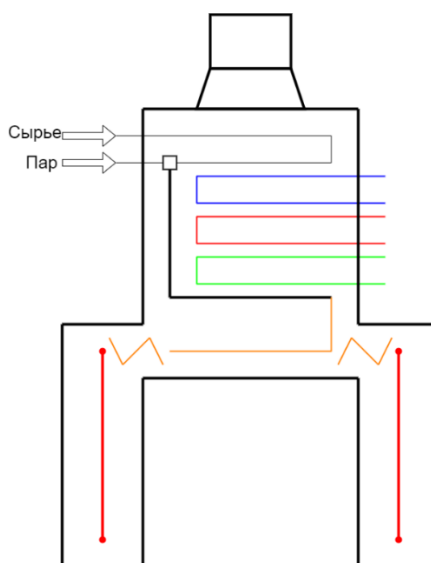


Рисунок 3 - Обобщенный вид печи пиролиза

В данном случае конвекционная часть содержит шесть секций. Сырье предварительно подогревается в верхней секции, расположенной ближе к дымовой

трубе. Данная секция обозначена тонкой черной линией на рисунке 3. Питательная вода котла-утилизатора нагревается в однопоточном змеевике, обозначенном на рисунке 3 синим цветом. Секция подогрева паросырьевой смеси обозначена утолщенной черной линией. Секция перегрева технологического пара и пара высокого давления обозначены красным и зеленым цветом соответственно. Секция подогрева паросырьевой смеси до переходной температуры обозначена оранжевым. Тем не менее, количество секций и их функции могут различаться в зависимости от общей технологической схемы, в которую встроен аппарат. Например, верхняя секция может быть использована также для предварительного нагрева воздуха, направляемого в горелки.

В нижней части печи расположена радиантная камера. Современные печи пиролиза обычно имеют одну или две прямоугольные радиантные камеры с вертикальными змеевиками, расположенными по центру между двумя рядами горелок и подвешивающимися на пружинных или жестких подвесках. Высота радиантной камеры чаще всего от 10 до 15 м, ширина – 2-5 м. Радиантная камера оснащена основными горелками для сжигания топливного газа и запальными горелками, предназначенными для розжига основных. Горелки могут быть настенными и подовыми, расположенными на дне камеры, в них используется газообразное или комбинированное газообразное и жидкое топливо. Камеры находятся под небольшим отрицательным давлением с восходящим потоком дымовых газов. Тяга создается вытяжными вентиляторами.

Размеры радиантной камеры определяются производительностью по этилену и временем контакта. От этого также зависит количество необходимых параллельных змеевиков, при этом для снижения времени контакта необходимо увеличение количества змеевиков при той же производительности. Также количество змеевиков, необходимое для заданной производительности по этилену, определяется поверхностью нагрева змеевика, которая находится в пределах 10–15 м² на тонну сырья [39].

Змеевики зачастую находятся в одной плоскости или же образуют две параллельных, при этом трубы расположены в шахматном порядке. В последнем

случае тепловой поток распределяется неравномерно из-за затенения части одного змеевика другим. Для максимизации производительности смещение между трубами регулируется таким образом, чтобы минимизировать эффект затенения, чтобы оно было сопоставимо с однорядным расположением.

Пламя горелок направлено вдоль стенки камеры, поскольку, будучи направленным прямо на трубы, оно приведет к их прогару. Стенка камеры облицована футеровкой из огнеупорных материалов. Таким образом, теплопередача происходит за счет излучения от нагретой поверхности футеровки. Имеется также конвекционная составляющая, однако не нее приходится лишь небольшая доля.

В результате изысканий, целью которых являлось увеличение производительности индивидуальной печи, стала распространенной конструкция, в которой с одной конвекционной камерой соединены две радиантные, как показано на рисунке 3.

Температура пирогаза, выходящего из радиантной камеры, может составлять от 750 до 900°C. Для предотвращения потерь целевых продуктов вследствие побочных процессов необходимо быстрое снижение температуры пирогаза. Это достигается за счет закально-испарительного аппарата (ЗИА), в котором охлаждается пирогаз за счет получения пара высокого давления. ЗИА на более старых установках представляет собой кожухотрубчатый теплообменник, тогда как на современных производствах установлены линейные ЗИА, аналогичный показанному на рисунке 4.

низким расходом, но большим количеством параллельных линий, или же из сравнительно небольшого количества параллельных длинных труб большого диаметра, в которые сырье подается с большим расходом. Увеличение длины змеевика осуществляется чаще всего соединением нескольких прямых секций коленами. При этом, современные работы по созданию новых конфигураций змеевиков направлены на сокращение времени контакта при высокой температуре проведения процесса и низком парциальном давлении углеводородов.

Змеевик может быть также постоянного сечения по всей длине или же его диаметр может варьироваться при соединении переходниками труб меньшего диаметра с трубами большего диаметра. Пример подобного разветвленного змеевика показан на рисунке 5

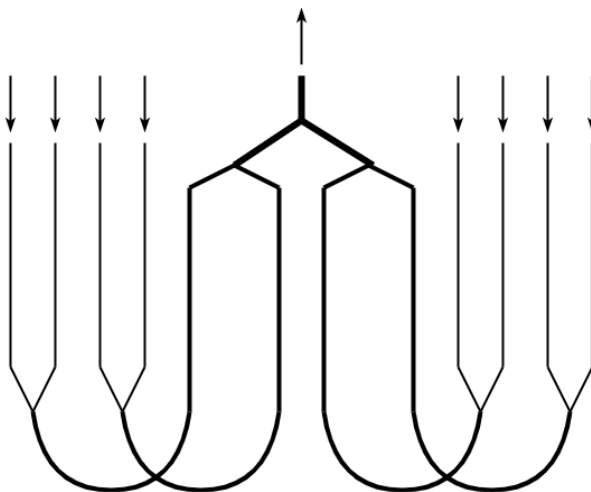


Рисунок 5 – Пример общего вида разветвленного змеевика

В данном змеевике параллельные линии малого диаметра последовательно объединяются в линию большего диаметра. Такая или схожая конфигурация позволяет быстро нагревать поступающее сырье и обеспечивает несколько более высокий выход олефинов, чем змеевик постоянного сечения с таким же временем контакта.

Существуют змеевики с нарезками, как показано на рисунке 6, которые предназначены для увеличения внутренней поверхности.

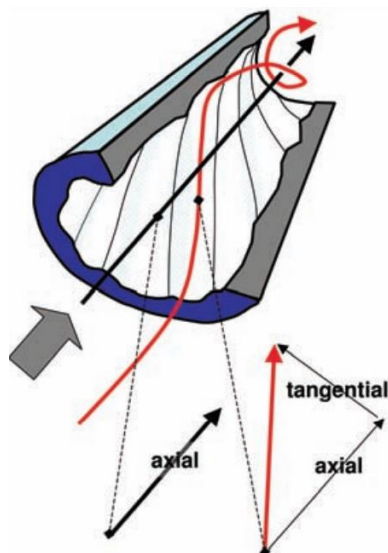


Рисунок 6 – Нарезной змеевик

Предполагается, что данные змеевики позволяют перерабатывать больше сырья в единицу времени, чем гладкостенные змеевики. Однако наличие нарезов приводят к увеличению гидравлического сопротивления в змеевике, а также при их использовании снижаются выходы продуктов [40].

Существуют различные разработки по уменьшению образований отложений кокса. Одним из подходов является покрытие поверхности змеевика инертными материалами для ингибирования каталитического коксования. Однако данная технология редко применяется. Ранее данные покрытия применялись в основном в США. Покрытие может наноситься химическими или физическими методами из паровой фазы. Зачастую змеевики пассивируются перед пуском печей подачей в течение некоторого короткого промежутка времени, часто – от одного до двух суток, пропан-бутановой фракции.

1.3.2 Печи Lummus Technology

В результате исследований на опытной установке компанией Lummus было разработано несколько поколений змеевиков: от SRT-I – первая модель с небольшим значением времени контакта, до SRT-X.

Змеевик SRT-I имеет постоянное сечение. На некоторых установках змеевики данной модели все еще применяются, в основном для пиролиза этана, пропана или бутана [41]. Все остальные модели змеевиков данной серии являются разветвлёнными, в которых потоки, выходящие из труб секций с меньшим диаметром, объединяются в трубах секций с большим диаметром.

В змеевике SRT-II входная секция состоит из четырех параллельных линий малого диаметра. Далее они попарно объединяются в трубы среднего диаметра, которые, в свою очередь, соединяются в одну общую трубу. Время контакта в змеевиках данной модели составляет примерно 0,6 с, а выход этилена по сравнению с SRT-I больше на 6% тогда как выход пропилена остается на том же уровне [42]. Модель SRT-III короче своего предшественника за счёт меньшей длины последней секции наибольшего диаметра. Также все составляющие его секции имеют несколько меньший диаметр. Выход этилена тогда увеличивается на 1,5 %, однако пропилен – снижается на 1 % [43]. SRT-IV состоит из труб четырёх диаметров, где также меньшие соединяются попарно в большие – в результате 8 параллельных потоков становятся одним. По сравнению с SRT-III не наблюдается существенного сокращения времени контакта: 0,35 с против 0,4 с, однако поверхность теплообмена намного более развита, что обеспечивает достижение более высокой температуры реакционного потока при той же температуре футеровки [44]. Конфигурации змеевиков SRT-I, II, III и IV представлены на рисунке 7.

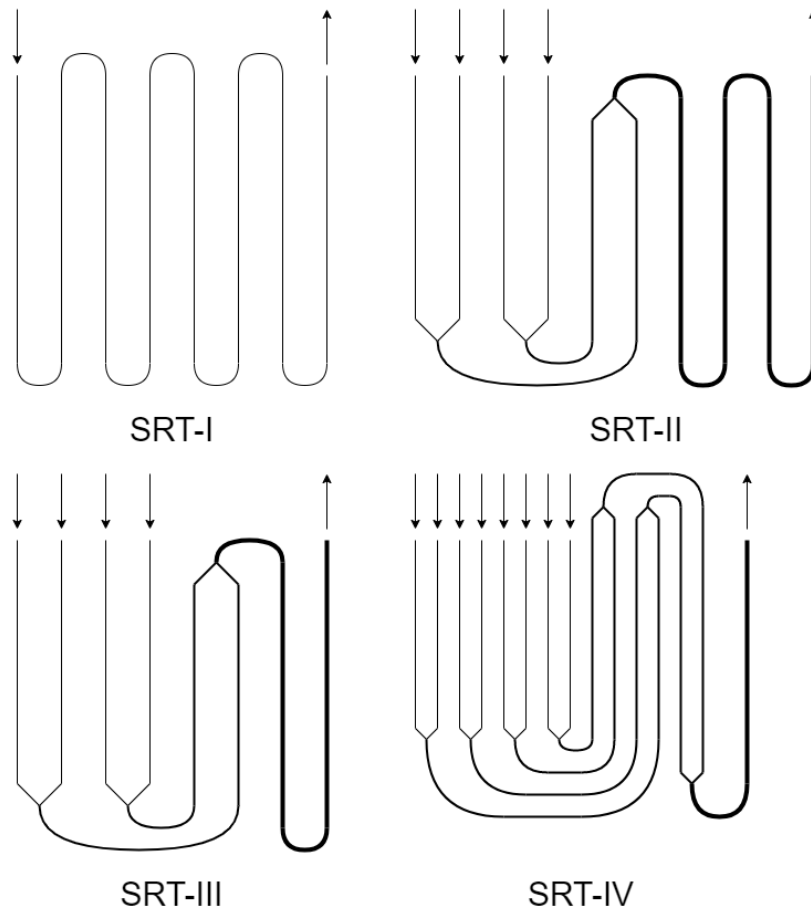


Рисунок 7 – Эволюция змеевиков SRT

Последние модели: SRT-V, SRT-VI и SRT-VII – представляют собой змеевики с коротким временем контакта, в диапазоне 0,15–0,20 с [45]. В змеевике SRT-V 8–12 малых труб с внутренним диаметром примерно 40 мм соединяются переходником с одной большой трубой диаметром примерно 150–180 мм. В SRT-VI меньшее количество малых параллельных труб соединено с трубой большего диаметра, которая в свою очередь соединена с ЗИА.

Существуют двух-, аналогично изображенному на рисунке 3, и однокамерные исполнения печей Lummus. В некоторых случаях в конвекционной секции имеются зоны нагрева питательной воды котла-утилизатора и пароперегреватели. В некоторых схемах пар перегревается в отдельных аппаратах. Печи Lummus могут иметь только настенные горелки или комбинированный нагрев от настенных и подовых горелок.

В зависимости от сырья, содержания серы в топливном газе, режима управления горением и конструкции конвекционной секции общий КПД аппарата может достигать 92–95 %. С печами Lummus совместимы ЗИА любой конструкции.

1.3.3 Печи Millisecond KBR

Печи Millisecond создавались для достижения наименьшего времени контакта и низкого парциального давления углеводородов. Заявляется, что наибольшая эффективность данных печей достигается при переработке жидкого сырья [46]. Печи производятся с начала 1970-х годов на основе прототипа, разработанного японской компанией Idemitsu Petrochemical, время контакта в котором составило примерно 0,10 с [47]. Американская корпорация KBR продвигала печи Millisecond в середине 1980-х годов, однако в 1990-х годах в данной области начался тренд на эксплуатацию надежных и сравнительно простых печей, нежели повышение селективности, в результате чего KBR потеряла существенную долю рынка.

Тем не менее, в дальнейшем KBR заключила лицензионное соглашение с ExxonMobil Chemical, что позволило объединить собственные разработки и таковые от Exxon. В результате были разработаны змеевики SC-1, SC-2 и SC-4, показанные на рисунке 8.

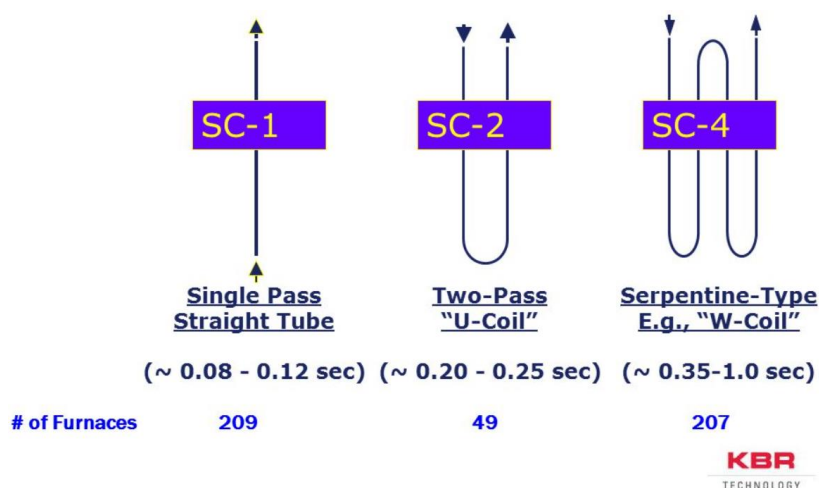


Рисунок 8 – Змеевики серии SC

Змеевик SC-1 является однопроходовым и представляет собой прямую трубу, а время контакта в нем составляет 0,08-0,12 с. Змеевик SC-2 двухпроходной, U-образный, и время контакта составляет 0,2-0,25 с. Змеевик SC-4 четырехпроходной, представляет собой 2 соединенных коленом змеевика SC-2, время контакта – 0,35-1,0 с.

Печи Millisecond могут быть соединены попарно в общем стальном каркасе и иметь общую дымовую трубу с общим вытяжным вентилятором или по быть установленными по одной. Горелки располагаются на противоположных стенках радиантной секции на уровне пола. В горелках используется газообразное или жидкое топливо, или их комбинации с принудительной или искусственной тягой. Схематическое представление печи Millisecond показано на рисунке 9.

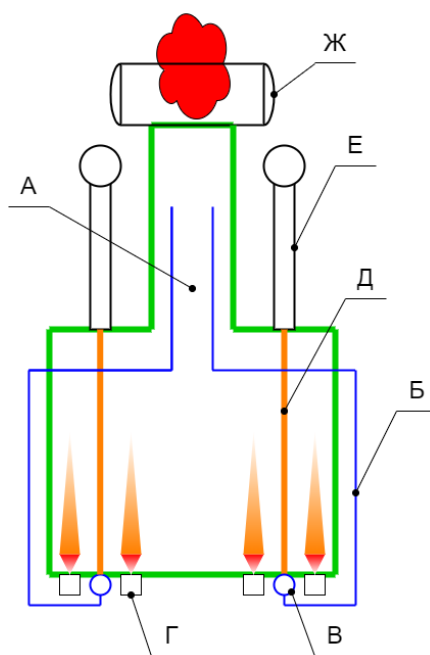


Рисунок 9 – Схематическое представление печи Millisecond. На рисунке: А – конвекционная секция, Б – линия подачи паросырьевой смеси, В – впускной manifold, Г – горелка, Д – змеевик радиантной секции, Е – ЗИА, Ж – барабан пара высокого давления

Поток паросырьевой смеси распределяется по множеству радиантных змеевиков малого диаметра с помощью распределительных устройств, соединяющих отдельные змеевики с общим коллектором.

Однако, из-за короткого времени контакта в данных печах поддерживается более высокая температура, поэтому длина их межрегенерационного цикла меньше, чем у других печей.

1.3.4 Печи Shaw Group

Компанией Shaw Group разработана печь ультраселективного крекинга (USC, ultrasensitive cracking), в которых радиантные змеевики имеют внутренний диаметр 50–90 мм [48]. При этом, в отличие от других компаний, Shaw не поставляет змеевики отдельно от печей.

Змеевик USC-U состоит из двух прямых труб, соединенных U-образным коленом. При этом диаметр выходной трубы больше, чем у входной, что обеспечивает перепад давлений. Змеевик данной конфигурации называется конусным. Данное решение позволяет уменьшить гидравлическое сопротивление и чувствительность змеевика к коксообразованию [49]. Как правило, выходные трубы двух змеевиков данного типа соединяются с одним линейным ЗИА.

Змеевик USC-W состоит из четырех тонких труб разного диаметра. Диаметр змеевика также, как и в случае USC-U увеличиваются от входа к выходу [50]. Змеевик может непосредственно присоединяться к ЗИА, либо змеевики могут быть соединены попарно, и их общий поток направляется в ЗИА. В одной радиантной камере устанавливаются обычно 12–24 змеевиков USC-W. Пружинные подвески, размещенные на потолке, поддерживают змеевики в центральной плоскости топки. Подача сырья в змеевики выравнивается соплами Вентури.

Монтируются либо только боковые горелки, либо боковые и подовые. Подовые горелки работают на газе или жидком топливе.

Для печей с интегрированной газовой турбиной или предварительным подогревом воздуха для горения, доступна конструкция с напольным пламенем и короткой выдержкой. Данное решение позволяет минимизировать объем воздухопроводов.

1.3.5 Печи TechnipFMC

Компанией Technip FMC предлагаются змеевики серии GK – gradient kinetics, градиентная кинетика.

Имеется возможность переработки газового сырья, нефти и газойля. Время контакта от 0,15 до 0,5 с [51]. Выходные трубы змеевиков данной серии имеют несколько больший диаметр, чем входные аналогично змеевикам USC. Модели змеевиков GK представлены на рисунке 10.

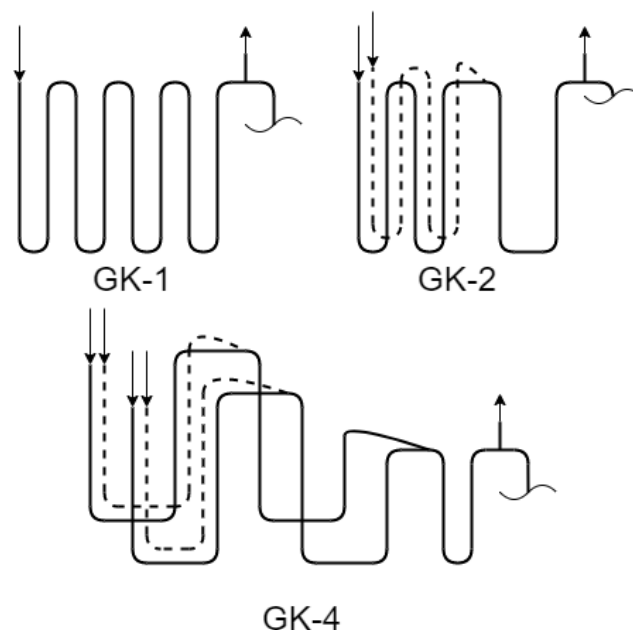


Рисунок 10 – Змеевики серии GK

Змеевик GK-2 имеет на входе две параллельных линии из 4-6 труб, которые соединяются в выходные трубы большего диаметра. Змеевик GK-4 уже четырёхпоточный и составлен из труб трёх различных диаметров, аналогично SRT-II. Особенность печей Technip заключается в двухрядном расположении всего змеевика, в случае однопоточного, как GK-1, или его части, в случае многопоточных GK-2 и 4 [52]. Пирогаз в ЗИА приходит от восьми (для GK-1) или четырьмя (для GK-2 и GK-4) потоками.

Аналогично другим производителям данные печи могут быть как с двумя, так и с одной радиантной камерой совмещенных с одной конвекционной камерой. Горелки располагаются либо только на стене, либо и на стене, и в полу.

1.3.6 Печи Linde

Сырьем печей Linde могут быть все прямогонные фракции бензина, газовые конденсаты, СУГ, газойли или индивидуальные углеводороды: этан, пропан, бутан. Для обеспечения максимальной гибкости по исходному сырью имеется возможность проведения как раздельного, так и совместного крекинга [53].

Компанией Linde выпускаются змеевики серии Pyrocrack. Более ранние модели данной серии представляют собой разветвленные змеевики с входными трубами малого диаметра, которые соединены с выходной трубой более крупного диаметра. Время контакта варьируется от 0,15 до 0,5 с [54]. Три основных типа змеевиков Pyrocrack показаны на рисунке 11.

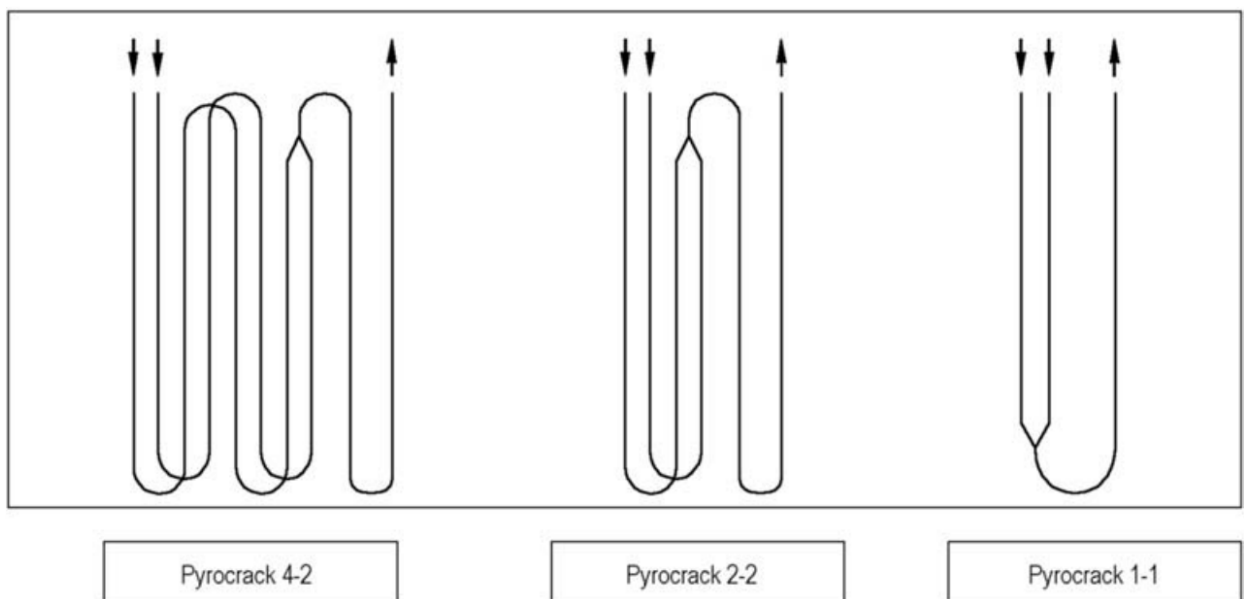


Рисунок 11 – Змеевики серии Pyrocrack

Диаметры змеевиков варьируются от примерно 40/55 мм (вход/выход) для Pyrocrack 1–1 до 100/150 мм для Pyrocrack 4–2 [54]. Сопла Вентури используются для обеспечения равномерного распределения сырья и времени пребывания во всех параллельных линиях змеевика.

Существенно отличается от представленных выше моделей Pyrocrack 6, последняя на сегодняшний день в серии, показанная на рисунке 12 [55].

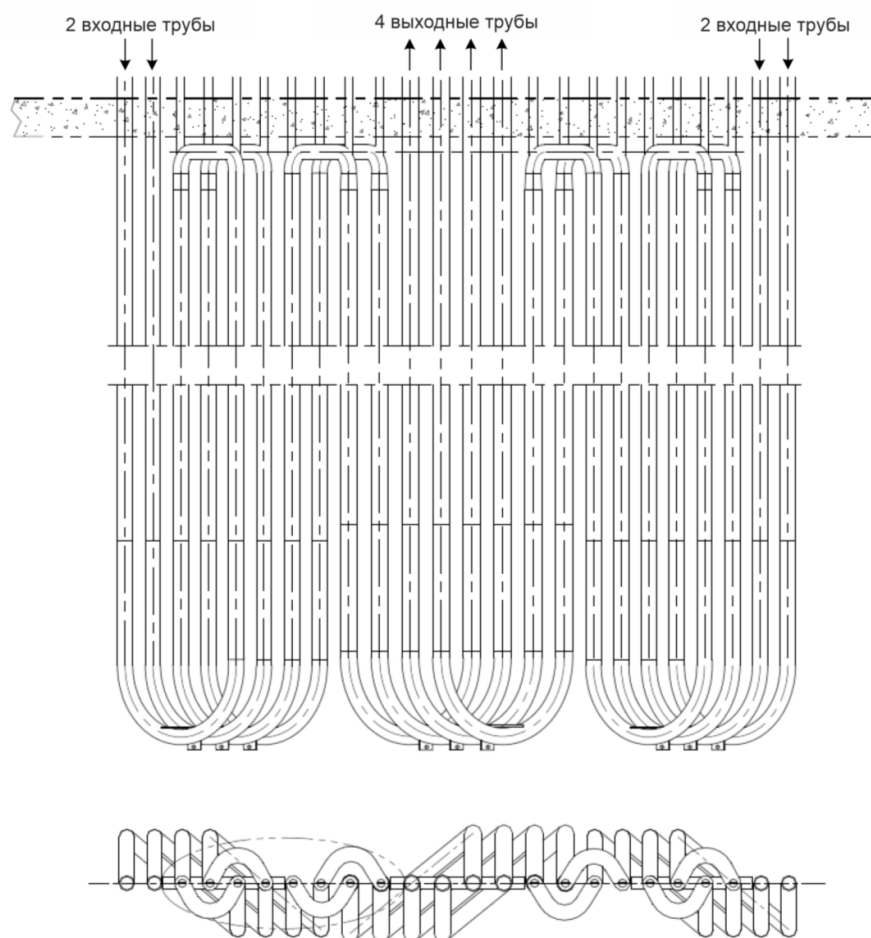


Рисунок 12 – Змеевик PyroCrack 6

В печи устанавливаются 32 шестиходовых змеевика PyroCrack 6. В отличие от предыдущих моделей параллельные линии не соединяются между собой. Для обеспечения равномерности теплового потока и оптимальных профилей температуры труб используется однорядное расположение змеевиков по оси радиантной камеры [56]. Змеевики устанавливаются вертикально, при этом их входы и выходы находятся в верхней части радиантной камеры, а змеевики имеют симметричную конструкцию нижних S-образных колен, что минимизирует нагрузки на змеевики [57]. 32 радиантных змеевика объединяются в группы по четыре штуки на печь, при этом на выходах каждый из них соединен с линейным ЗИА.

1.4 Подходы к моделированию пиролиза

1.4.1 Существующие модели пиролиза бензиновой фракции

В [58, 59] показана разработка модели совместного пиролиза этана и пропана, смесей СУГ и бензиновой фракции. Для моделирования проведения процесса в трубчатом реакторе использованы программные пакеты COILSIM1D и SimCO. Рассмотрено влияние состава сырья, температуры на входе в змеевик и давления на эффективность процесса. Установлено, что совместный пиролиз этана и пропана менее эффективен, чем крекинг чистых этана и пропана. Что касается пиролиза бензиновой фракции, то добавление СУГ, наоборот, повышает эффективность процесса, и большее количество СУГ повышает рентабельность производства.

COILSIM1D позволяет проводить оптимизационные расчеты для максимизации выхода целевой продукции с учетом состава сырья, геометрии реактора и режима работы установки.

Основные характеристики COILSIM1D:

- При моделировании возможно задать различные граничные условия:
 - Фиксированная температура на выходе из змеевика
 - Фиксированное отношение выхода пропилена к этилену или метана к пропилену
 - Фиксированная конверсия сырья или выходы отдельных продуктов
- Возможность расчета или задание вручную профиля теплового потока или температуры,
- Определение покомпонентного состава сырья
- Моделирование печи и ЗИА
- Прогнозирование межрегенерационного цикла

В состав COILSIM1D входит модуль SIMCO, который позволяет получить покомпонентный состав различного сырья: от СУГ до тяжелых газойлей на основе некоторых корреляций:

- PONA(+), PIONA(+), SOA

- Данные по фракционной разгонке: TBP, ASTM D86, ASTM D2887
- Результаты ЯМР

Таким образом, можно как сгенерировать состав сырья из результатов лабораторного анализа сырья, так и задать его вручную. Пример работы SIMCO показан на рисунке 13.

The image shows two windows from the SIMCO software. The 'Group type analysis' window on the left has tabs for 'Group Type Analysis', 'Distillation Data', 'NMR data', and 'Additional data'. It features a table for inputting distillation data with columns for Units, Temperature (°C), Type, and TBP. The table includes rows for IBP, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, and FBP. The 'Feed' window on the right shows a list of components with their weight fractions (wt/wt) and conversion status. The components listed are 1-C4H8, 2-C4H8, benzene, 1,3-C4H6, C10 ipar, C3H4 (PD), C3H6, C3H8, C6 ipar, C7 ipar, mcyC6, C8 ipar, etcyC6, and C9 1aro. At the bottom of the 'Feed' window are buttons for 'Import file' and 'Import SIMCO file'.

Рисунок 13 – Генерация покомпонентного состава SIMCO

Для представления геометрической конфигурации змеевика доступны встроенные геометрии основных реакторов различных производителей. Также возможно создание собственной конфигурации, как показано на рисунке 14. Поддерживаются различные материалы и нарезы в змеевике (прямые, поперечные, спиральные).

The image shows the 'Geometry' window in the SIMCO software. It has a table for defining the geometry of the heat exchanger with columns for Junction Number, Axial position (m), Diameter (m), Angle bend (rad), Radius bend (m), Mass flow factor, Wall Thickness (m), Tube Material, Tube Type, Fin distance (m), Pitch (m), and Perimeter Ratio. The table contains 8 rows of data. Below the table are checkboxes for 'Adiabatic Volume' and 'Constant Pressure', a dropdown for 'Gas Conductivity Correlation' (set to 'Modified Eucken'), and a text field for 'Entering Angle (rad)' (set to 0). At the bottom are buttons for 'Save to file' and 'Continue'.

Рисунок 14 – Создание пользовательской конфигурации змеевика

В качестве результатов расчетов от COILSIM1D можно получить:

- Состав пирогаза

- Режимы для максимизации рентабельности
- Длительность межрегенерационного цикла
- Отложение кокса для газообразного и жидкого сырья

Основные результаты моделирования сведены в таблицу и представлены в виде графиков. Реализован адиабатический режим для оценки состава пирогаза при прохождении им трубопроводов после реактора.

В последних версиях COILSIM1D доступно моделирование как радиантной, так и конвекционной секции, позволяя, таким образом, оценивать следующие параметры:

- Температура дымовых газов
- Производство технического пара

Также поддерживается настройка положения труб относительно друг друга, а также настройка состава топливного газа.

Таким образом, в [58] использовалась одномерная модель реактора без учета градиентов в радиальном направлении. В данной модели система ОДУ являющаяся стационарной кинетической моделью решается совместно с уравнениями теплового баланса и гидравлических потерь:

$$\frac{dF_j}{dz} = \sum_{k=1}^n v_{j,k} \cdot r_k \quad (1.1)$$

$$\sum_j F_j \cdot C_{p_j} \cdot \frac{dT}{dz} = \omega q + \Omega \sum_k r_k \cdot (-\Delta_f H_k^0) \quad (1.2)$$

$$\frac{dp_t}{dz} = -\alpha \left(\frac{2f}{p_t} + \frac{\xi}{\pi \cdot r_b} \right) \rho u^2 - \alpha \rho u \frac{du}{dz}, \quad (1.3)$$

где F_j – мольный расход компонента j , моль/с, z – координата по длине, м, $v_{j,k}$ – стехиометрический коэффициент компонента j в реакции k , r_k – скорость реакции k , моль/(л·с), C_{p_j} – удельная теплоемкость компонента j , Дж/(моль · °К), T – температура, °К, q – тепловой поток к реакционному пространству, кДж/(м² · с), Ω – площадь поперечного сечения, м², $\Delta_f H_k$ – стандартная энтальпия компонента k , Дж/моль, p_t – давление, Па, α – коэффициент конверсии, f – число Фаннинга, r_b – радиус кривизны колена, м, ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³, u – линейная скорость потока, м/с.

Для расчетов по модели необходимо задать режим работы реактора. В COILSIM1D для этого есть четыре метода: задание профилей температур и давления, профиля теплового потока, профиля температуры внешней стенки и условий на выходе из змеевика. Также необходимо задать начальные условия: температуру и давление на входе в змеевик и степень разбавления паром сырья.

Исследование, представленное в [60], направлено на разработку комплексной математической модели пиролиза как части системы контроля и управления установкой пиролиза.

В модели принято допущение, что поступающее сырье уже прошло предварительный нагрев. Его температура и расход являются обязательными входными параметрами. Последующее разбавление задается как отношение расхода углеводородного сырья к расходу пара. Смесь далее поступает в змеевик, расположенный в радиантной камере. Змеевик описывается как ряд сегментов – маленьких реакторов вытеснения, поток в которых течет под действием перепада давления. В модели описаны конфигурации 10 змеевиков, имеющих на одном из нефтехимических предприятий Чешской республики:

- 1 SRT-I
- 5 SRT-III
- 4 GK-6

Пространство радиантной камеры разделено по высоте на изотермические объемные зоны, тогда как змеевик – на поверхностные зоны. Влияние геометрии печи учитывается интегрированием по методу Монте-Карло. Дымовой газ считается не полностью прозрачной средой.

В модели нелинейные уравнения решаются методом Ньютона-Рафсона, а системы дифференциальных уравнений – методом Рунге-Кутты-Мерсона. Применимость данных методов обусловлена псевдостационарностью модели, что устраняет ее жесткость, которая иначе вынуждает применять неявные методы.

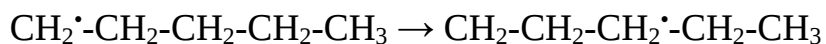
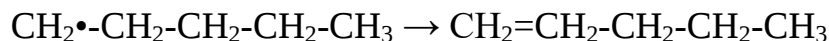
Отсутствующие параметры: давление сырья на входе и расход дымовых газов, итеративно оцениваются по методу Ньютона, сравнением температуры реакционной смеси и давления на выходе из радиантной секции.

Кинетическая модель основана на предположении о радикальном механизме цепных реакций, при этом, сделано допущение о том, что цепочка превращений достаточно длинная, чтобы пренебречь реакциями инициирования и обрыва, а также на предположении о мгновенном распаде более тяжелых радикалов и псевдостационарном характере изменения концентраций малых радикалов в реакционной смеси. Остальные реакции цепи моделируются набором молекулярных реакций.

Таким образом, согласно данным предположениям, образование радикалов из молекул углеводородов описывается отщеплением водорода псевдопервого порядка:

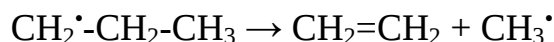
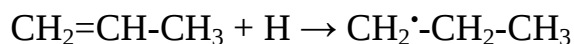


При этом, прочными считаются только связи С-Н в метане и в α -положении к ароматическому кольцу или кратным связям. Образовавшиеся радикалы вступают в одну из трех реакций: распад по β -связи, изомеризацию и присоединения водорода:

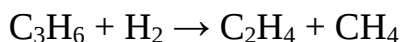


Кратные и ароматические связи считаются устойчивыми к разрыву. Поскольку связи С-Н в радикалах, образованных из насыщенных молекул, значительно прочнее, чем связи С-С, то разрыв последних более вероятен. Однако прочность связей С-Н, ослабленных электронными эффектами кратных и ароматических связей, сопоставима с С-С. Изомеризации подвержены неразветвленные радикалы без кратных связей из пяти и более атомов углерода, при этом изомеризация представлена переносом из 1 в 4 и 5 положения, а другие варианты были приняты как незначащие. Присоединение водорода предполагается только для протона, метильного, этильного и пропильного радикалов, а также для ненасыщенных или ароматических радикалов.

Соответственно, реакции образования радикала отщеплением протона и распада по β -связи:

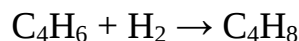


представлены объединяющими их молекулярными реакциями:

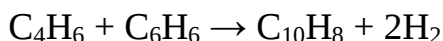


Также приведены следующие молекулярные реакции:

- Реакции гидрирования непредельных углеводородов C_2 и C_4 :



- Принципы присоединения этилена, пропилена и бутенов к бутадиену-1,3, приводящие к образованию ароматических соединений (бензола, толуола и этилбензола), были применены к реакциям образования ксилолов, аллилбензола и нафталина:



- Из реакций изомеризации внесена только реакция изомеризации бутена-1 и бутена-2

- В процессе оптимизации кинетических параметров была введена реакция, описывающая снижение содержания компонентов C_5 разложением пентадиена-1,3.

В статье [61] представлена модель пиролиза бензиновой фракции, реакционная схема которой построена с помощью генератора реакций RMG. Для получения полной реакционной схемы использовалась методика поэтапного построения. То есть, построение схемы начинается с одного углеводорода, а затем объединяются схемы для других углеводородов по определенным правилам. Всего в качестве компонентов для описания состава бензиновой фракции выбрано 60 углеводородов. Окончательная модель, объединяющая все схемы, содержит 1947 компонентов и 82130 реакций. Для верификации модели сгенерированной реакционной схемы для одного углеводорода был проведен анализ литературы по пиролизу н-декана. Показано, что результаты генерации схемы реакции для н-декана в целом согласуются с анализируемыми данными. Также была проверена более подробная схема сравнением с экспериментальными данными пиролиза бензиновой фракции. Установлено, что с помощью сгенерированных схем реакций возможно достаточно точно предсказать выходы основных продуктов и описать их

зависимости от технологических параметров. Стоит отметить, что реакционные схемы некоторых компонентов были упрощены, чтобы сократить время генерации, особенно это касается нафтенных и ароматических соединений. Однако, уточнение схем для данных веществ значительно повышает адекватность модели.

В работе [62] представлен моделирующий комплекс для оптимизации работы процесса пиролиза бензиновой фракции в условиях неопределенного рынка. В представленном комплексе реализовано две модели. Первая – это прогнозирование цен на продукцию на основе методов машинного обучения в условиях неопределенности рыночных условий для формирования стратегии продаж. Вторая – математическая модель самого пиролиза бензиновой фракции для формирования планов производства. Обе направлены на максимизацию операционной прибыли оптимизацией производства. На основе прогнозируемой цены и принципов работы установки оптимизационная модель определяет условия работы установки. В частности, проводится сравнение различных моделей прогнозирования цен (множественная линейная регрессия, искусственные нейронные сети и системная динамика) для обеспечения наибольшей точности. В математической модели учитываются явления массо- и теплопереноса, тепловые эффекты реакций, а также коксообразования. Адекватность модели проверена сравнением с реальными промышленными данными. В результате ожидается, что годовая прибыль составит 305,1 тысяч долларов США, то есть, вырастет на 7,11%.

В [63] предлагается усовершенствованная модель непрерывного сокращения компонентов. Предполагается, что достижение более точных результатов возможно за счет введения в модель параметров, отражающих реакционную способность. Реакционная способность же связана с различной длиной углеродного скелета, разветвленностью молекул, а также положениями заместителей водорода в молекуле. Таким образом, в функцию распределения количества различных образующихся компонентов добавляются соответствующие корректирующие функции:

$$D(k) = L(l) + F(k) + S(k), \quad (1.4)$$

где $D(k)$ – функция распределения скоростей реакций, $L(l)$ – функция распределения образования компонентов в зависимости от длины углеродной цепи исходного компонента, $F(k)$ – функция распределения образования компонентов в зависимости от разветвленности исходного компонента, $S(k)$ – функция распределения образования компонентов в зависимости от положения заместителей водорода в исходном компоненте.

При этом, если количество компонентов в системе $N \rightarrow \infty$, то:

$$\frac{1}{N} \int_0^{k_{max}} D(k) dk = 1, \quad (1.5)$$

где k – скорость отдельной реакции, моль/(л · с), которая в данной работе связана с максимальной скоростью следующим отношением:

$$\frac{k}{k_{max}} = \theta^{1/\alpha}, \quad (1.6)$$

в котором параметр θ выражается как:

$$\theta = \frac{L - L_s}{L_l - L_s}, \quad (1.7)$$

где L – длина углеродной цепи компонента, L_l – длина самого большого компонента смеси, L_s – длина самого короткого компонента смеси.

Благодаря данному механизму возможно, имея информацию о составе, сформировать схему реакций на основе полученной функции распределения.

В [64] приводится метод описания состава смеси углеводородов с геометрической точки зрения путем построения пространства содержания различных компонентов в различных образцах бензиновой фракции, без учета давления, объема и температуры. Таким образом, по данному методу каждый чистый компонент определяется как переменная состояния, и любые смеси могут быть представлены в виде точки в многомерном линейном пространстве:

$$\text{состав 1: } e_1 = [1, 0, \dots, 0]^T$$

$$\text{состав 2: } e_2 = [0, 1, \dots, 0]^T$$

$$\vdots$$

$$\text{состав } n: e_n = [0, 0, \dots, n]^T$$

Дополнительно вводится концепция базовых фракций путем определения группы линейных независимых векторов, так что любые смеси могут быть получены путем линейной комбинации данных векторов.

В качестве примера применения базовых фракций разработан метод быстрого прогнозирования распределения продуктов пиролиза бензиновой фракции путем линейного комбинирования продуктов пиролиза основных фракций.

В статье [65] приложен метод анализа больших схем реакций, который включает в себе три основные процедуры:

- 1) теоретико-графовый анализ
- 2) генерация локальной нормированной окрестности для входных молекул
- 3) применение свёрточной нейронной сети (СНС).

Были построены три различные свёрточные нейронные сети: LeNet-5, Alexnet и Googlenet, а также простая искусственная нейронная сеть (ИНС) для прогнозирования выходов целевых продуктов пиролиза бензиновой фракции. На этапе предварительного обучения с 2000 эпохами ошибка в ИНС составляет более 10 %, в то время как модели СНС обычно достигают 4 % и ниже. При этом, Alexnet и Googlenet имеют более высокую точность и сходятся быстрее. По сравнению с моделью LeNet-5 количество параметров AlexNet и Googlenet меньше примерно в 70 раз, а погрешность меньше: 4,65% против 3,25% и 3,41% соответственно. Также установлено, что более разреженная архитектура нейронной сети может уменьшить количество параметров обучения, увеличить ширину и глубину сети, а также улучшить ее производительность.

AlexNet уточнялась с помощью промышленных данных, и полученная таким образом окончательная модель показывает хорошее соответствие с промышленными данными.

Однако следует отметить, что в качестве входных данных модель принимает только изменения рабочих режимов и расхода сырья, тогда как конструкция змеевика не учитывались. Таким образом, при изменении конструкции реактора необходимо переобучение модели. Поэтому существенное увеличение скорости

расчета частично нивелируется относительно высокими единовременными временными затратами на обучение модели.

В [66] также показаны возможности прогнозирования выходов этилена и пропилена при пиролизе бензиновой фракции. В данной работе применялись методы ансамблевого обучения AdaBoost.R2 и AdaBoost.RT.

В работе [67] проведены экспериментально-кинетические исследования пиролиза и окисления легкой бензиновой фракции и трехкомпонентной смеси, представляющей ее суррогат, состоящей из: 64,2% моль. изопентана, 21,0% моль. н-гексана и 14,8% моль. метилциклопентана. Исследование проводилось с использованием реактора со струйным смешиванием при отношении расходов углеводородного сырья к окислителю 0,5, 1,0, 2,0 и ∞ в диапазоне температур от 700 до 1100°K и при атмосферном давлении. Молярные доли трех исходных компонентов, кислорода, водорода, CO, CO₂ и углеводородов C₁-C₄ на выходе измерялись с помощью газового хроматографа. Наблюдались сходные реакционные процессы для обоих видов сырья как в экспериментах с пиролизом, так и с окислением. Кроме того, была предложена подробная кинетическая модель и показана ее применимость. Анализ чувствительности показал, что в модельном прогнозе разложения трех компонентов суррогатной смеси при пиролизе преобладают реакции отщепления протона от изопентана, н-гексана, метилциклопентана и пропилена другим протоном и метильным радикалом. При окислении наиболее активным в подобной реакции выступает радикал HO₂• при температуре до 800°K. При этом, в окислении при температуре от 950°K становятся более выраженными реакции отщепления H от альдегидов и алкенов.

В [68] представлено построение модели пиролиза с помощью пакета моделирования химико-технологических процессов AspenPLUS.

С помощью моделей, построенных в AspenPLUS возможно:

- выявлять «узкие места» в технологических схемах
- диагностировать неисправности оборудования
- проводить расчеты материальных и тепловых балансов

- проводить расчеты фазового и химического равновесия

Таким образом, в статье описаны два метода расчета общего коэффициента теплопередачи змеевика пиролиза.

Сжигание топливного газа в радиантной секции моделируется с помощью реактора горения, а выходящий из него поток направляется в реактор пиролиза в качестве теплоносителя. Змеевик в модели представлен противоточным теплообменником. Для продуктов горения задается высокая линейная скорость по сравнению с размерами змеевика, чтобы перепад их температуры по длине реактора был небольшим.

Первый метод заключается в том, что общий коэффициент теплопередачи можно оценить по тепловой нагрузке, рассчитанной в AspenPLUS с использованием модели реактора, в которой задан профиль внешнего теплового потока. Второй метод состоит в расчёте коэффициента для каждого режима теплопередачи в печи и реакторе с помощью данных о геометрии змеевика и параметрах процесса, корреляции конвективной теплопередачи и корреляции радиационной теплопередачи.

Работа [69] посвящена разработке трехмерной модели для исследования режима течения реакционного потока, динамики его температуры и концентраций компонентов в радиантном змеевике средствами вычислительной гидродинамики.

1.4.2 Модель SPYRO

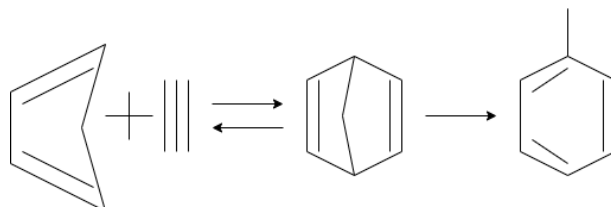
Отдельно необходимо рассмотреть модель SPYRO, поскольку она применяется для сопровождения примерно 75% мировых мощностей производства этилена.

Одни из первых публикаций по разработке данной модели датируются первой половиной 1970-х годов [70,71].

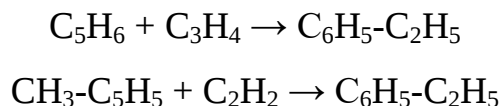
Коммерциализация модели проведена в 1979, и тогда же представлены первые коммерчески значимые результаты. Так, в работе [72] приводятся в общих чертах основные принципы, заложенные в SPYRO.

При составлении кинетической модели реакции были сгруппированы в зависимости от действующих в них веществ и механизмов их протекания для упрощения определения их кинетических параметров. Большинство данных группировок проистекают из общепринятого представления о химизме пиролиза: например, реакции отщепления водорода и присоединения радикалов к олефинам крупнее пропилена. Однако авторами приводятся и менее очевидные примеры:

1) Реакция цикlopentadiена с ацетиленом с образованием толуола через промежуточную стадию образования норборнадиена:

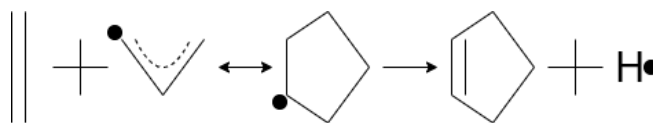


Предполагается, что реакции с похожими веществами, например, гомологами:



должны иметь примерно одинаковые кинетические параметры.

2) Реакция образования цикlopентена из этилена и аллилрадикала:



По аналогии примерно такие же значения кинетических параметров имеет реакция:



Таким образом, при группировке реакций общее количество уникальных независимых кинетических параметров значительно сокращается. Кроме того, экспериментальные данные по пиролизу различных химических соединений позволяют уточнить параметры для всей группы.

Помимо формирования групп реакций, авторы приводят следующие методы разработки кинетической модели:

- Литературные данные
- Термохимические кинетические теории
- Согласованность термодинамики с обратной реакцией
- Расчеты, основанные на экспериментальных данных

Дальнейшее значительное сокращение в реакционной системе общего числа молекул и радикалов и связанных с ними реакций достигается за счет группирования изомеров в т.н. «эквивалентные» компоненты, которые представляют собой смеси определенного состава. Составы эквивалентных компонентов либо основаны на экспериментальных данных, либо выведены из статистического анализа.

На основе состава эквивалентных компонентов и параметров исходных реакций получают взвешенная стехиометрия реакции с эквивалентными компонентами и кинетические параметры данной реакции. В качестве примера приводятся реакции 4 изомеров циклогептана, сгруппированные в эквивалентный компонент C7NAF с массовыми долями изомеров $a1$, $a2$, $a3$ и $a4$ и вступающие в реакцию с радикалом R:

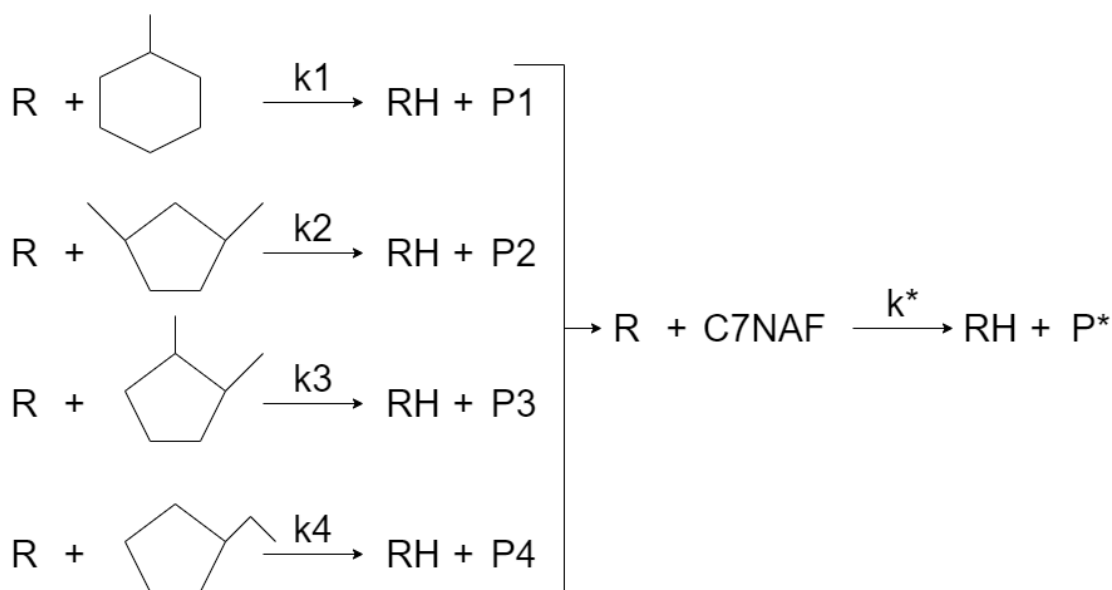


Рисунок 15 – Реакция эквивалентного компонента C7NAF

Таким образом, SPYRO обрабатывает схему из примерно 2000 реакций, в которой участвуют 86 молекул и 18 радикалов. Соответствующая матрица реакций и компонентов будет иметь примерно $2 \cdot 10^5$ значений. Поэтому предлагается ее уменьшить разделением два вектора. Первый содержит все ненулевые стехиометрические коэффициенты, а второй хранит соответствующие коды компонентов. Кроме того, каждый углеводород, независимо от радикала, отщепляющего водород, имеет определенное распределение получаемых продуктов, поэтому можно сохранить только одну реакцию на компонент вместо 18. Следовательно, общее количество независимых реакций уменьшается примерно до 500, а общее количество ненулевых стехиометрических коэффициентов - примерно до 4000.

Указаны две проблемы, возникающие при разработке подобных моделей.

Во-первых, известны не все начальные значения параметров модели. Как правило, известны состав и температура на входе в реактор и давление и температура на выходе из него. Для решения данной проблемы требуются итерационные расчеты.

Во-вторых, жесткость системы уравнений материального баланса которая обусловлена широким диапазоном значений кинетических параметров, а также низкими значениями концентраций радикалов в любой момент времени. Для того, чтобы расчет оставался в области допустимых значений необходимо задание очень маленьких шагов интегрирования, и, следовательно, растет время самого расчета.

Для того, чтобы решить первую из проблем, расчет производится в две стадии. На первом этапе с помощью упрощенной кинетики и явных методов численного интегрирования определяется с заданной точностью профиль давления, температуры и концентраций компонентов. На втором этапе используется полная кинетика, а интегрирование выполняется неявными методами для преодоления проблемы жесткости системы уравнений.

На основе профиля температуры, рассчитанного на первом этапе, можно отделить расчет теплового баланса от материального для каждого шага интегрирования, как наиболее затратные по времени вычисления. Фактически,

кинетические константы оцениваются по средней температуре каждого шага, рассчитываемой как температура на входе плюс половина приращения, взятого из ранее определенного температурного профиля.

Фактическая температура выводится из теплового баланса после решения уравнений материального баланса на каждой итерации. Кроме того, в среднюю температуру для расчета констант предварительно вносится поправка на неравномерность радиального профиля температуры.

На рисунках 16 и 17 приведены блок-схемы расчетов первой и второй стадии соответственно.

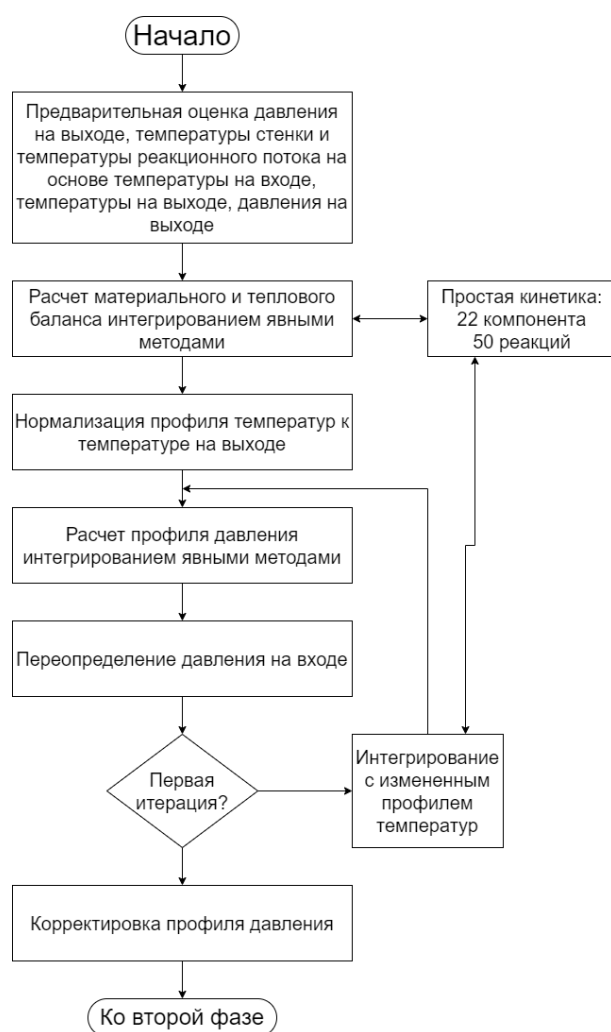


Рисунок 16 – Блок-схема расчета в первой стадии



Рисунок 17 – Блок-схема расчета в второй стадии

Развитие модели представлено в [73], где описана возможность геометрического представления змеевиков пиролиза. Так, змеевик разделяется на следующие модули:

- SPYRO Entrance – модель входа в реактор пиролиза
- SPYRO Section – описание секции змеевика с заданными геометрическими параметрами
- SPYRO Node – модель соединителя двух секций
- SPYRO Exit – модель выхода из реактора пиролиза
- Adiabatic Zone – адиабатическая секция, через которую протекает пирогаз после выхода из змеевика

В работах [74, 75] описывается модуль МАМА для автоматической генерации реакций. Задачей данного генератора является оценка набора продуктов, полученных при разложении большого тяжелого радикала, и распределения их количества. Цепочки реакций, начинающиеся с исходного радикала, включают в себя реакции изомеризации, разложения и дегидрирования.

Автоматическая генерация основана на предположении, что реакции роста цепочки превращений радикалов являются автономной системой, т.е. не учитываются: отрыв протона, реакции присоединения и обрыва радикалов и любые

взаимодействия промежуточных радикалов с остальной реакционной системой. Данное предположение, соответственно, определяют структуру алгебраической системы, которая после решения дает распределение целевых продуктов.

1.5 Постановка цели и задач исследования

Обзор литературных источников показал широкое распространение применения процесса пиролиза не только при производстве непредельных углеводородов, но и при переработке вторичного сырья. Также установлено, что при переработке углеводородного сырья большую часть объема составляют бензиновые фракции и газы.

Существует большое количество змеевиков пиролиза различной геометрической конфигурации. При этом, производители стремятся сократить время контакта, которое для современных моделей составляет примерно 0,1-0,2 с, а также уменьшить парциальное давление углеводородов с целью снижения влияния процессов коксообразования. Применяются различные модификации внутренней поверхности змеевиков, однако данные решения не нашли большого распространения. Также производители ориентируются на простоту обслуживания печи и ведения процесса в ней, нежели на повышение селективности.

Касательно подхода к математическому моделированию. В настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт по усовершенствованию ведения термодеструктивных процессов переработки углеводородного сырья с использованием математических моделей.

В Отделении химической инженерии Томского политехнического университета более тридцати лет развивается направление математического моделирования нестационарных процессов нефте- и газопереработки [76 - 79].

Анализ литературы показал, что по тематике пиролиза углеводородного сырья опубликовано достаточно большое количество работ.

Исходя из сложности химизма процесса, большого количества физико-химических параметров, а также влияния конструкции реактора, исследование пиролиза бензиновой фракции является многофакторной задачей. Объемы получаемых целевых продуктов напрямую зависят от режима работы печи пиролиза. Образование побочных продуктов в процессе пиролиза приводит к образованию отложений высокоуглеродистых компонентов, кокса, на внутренних стенках змеевика пиролиза. Образование данных отложений приводит к нарушению гидродинамического режима течения реакционного потока, снижению теплопроводности от радиантной секции к потоку и, как следствие, снижению выходов продуктов. Помимо этого, так как кокс обладает низкой теплопроводностью, то в местах его отложения могут образовываться прогары змеевика. При достижении критических условий, значения которых могут варьироваться от предприятия к предприятию, но которые так или иначе указывают на критически высокое накопление кокса, проводится остановка производственного процесса и выжиг отложений паром и техническим воздухом.

Спрос на исследования и новые идеи по улучшению существующей технологии, а также на целевую продукцию продолжают расти. Ведущие мировые ученые стремятся к поставленной цели, исследуя возможность повышения эффективности процесса.

Выводы по главе 1

1. Показана применимость процесса пиролиза для переработки различного сырья. Так, переработке подвергается не только углеводородное сырье, но и промышленные отходы и биомасса. При этом, наиболее распространенным способом применения процесса пиролиза в промышленности остается переработка углеводородного сырья, в первую очередь – бензиновых фракций, для формирования сырьевой базы нефтехимического сектора. Тем не менее, в современных условиях, сформированных объективными факторами в мировой

экономике, фокус исследований пиролиза смещен в область его применения в сфере экологии и получения альтернативных топлив, нежели традиционного, то есть производства олефинов.

2. Собранные из открытых источников статистические данные позволяют сказать, что производство олефинов во всем мире растет. В России тоннаж производства олефинов на данный момент отстает от индустриально развитых стран, однако в последние годы были введены в эксплуатацию или все еще строятся новые многотоннажные производства. Ввод в эксплуатацию данных мощностей 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 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.

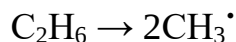
4. Существующие модели пиролиза бензиновой фракции в основном являются классическими, однако существуют и стохастические. Помимо материального баланса, в данных моделях рассчитываются гидравлический режим течения реакционного потока и тепловой баланс с учетом тепловых эффектов реакций и теплопереноса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

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

2.1 Химизм процесса пиролиза

Реакции термического разложения углеводородов протекают в основном по радикально-цепному механизму. Таким образом, затруднено проведение молекулярных реакций, тогда как протекание ионных реакций в термических некаталитических процессах в газовой фазе практически невозможно, поскольку гетеролитический распад связи «углерод-углерод» требует подведения к молекуле энергии порядка 1200 кДж/моль. Значительное количество энергии, требуемое для гетеролитического разрыва связи, объясняется необходимостью преодоления электростатического взаимодействия ионов, а также нестабильностью в несольватированном состоянии образующихся карбокатионов и карбанионов. В то же время гомолитический распад той же связи требует для своего возникновения только примерно 360 кДж/моль.

Таким образом, в процессе пиролиза из молекул исходных углеводородов образуются свободные радикалы меньшие по своей молекулярной массе, чем сами исходные вещества. Чаще всего данные свободные радикалы образуются при разрыве связи С-С, «углерод-углерод»:



Распад по связи С-С преобладает в силу того, что данная связь является более слабой. Энергия С-Н, «углерод-водород», при этом, в алканах является всегда более сильной. Так, в приведенном выше примере с молекулой этана энергия разрыва любой из связей С-Н составляет 410 кДж/моль. Равенство всех значений обусловлено тем, что молекула является симметричной и в ее составе только два атома углерода. Энергия разрыва же между данными атомами углерода составляет 360 кДж/моль. Таким образом, при равных значениях предэкспоненциальных

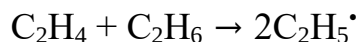
коэффициентов уравнения Аррениуса реакций распада по связи С-Н и С-С константа скорости последней при температуре проведения процесса пиролиза, 1098°К, в 240 раз больше, чем реакции отрыва любого радикала водорода. То есть, на начальном этапе пиролиза реакции дегидрирования несущественны.

В молекулах алкенов и ароматических соединений связи соседние с двойной связью значительно прочнее по сравнению с алканами. Однако, сопряженные с двойной связью, напротив, ослаблены.

Помимо мономолекулярных реакций разложения, свободные радикалы могут также образовываться и в результате бимолекулярных реакций. При этом бимолекулярные реакции могут быть как реакциями диспропорционирования, в которых из двух молекул алкена образуются два разных радикала, так и реакции между молекулой алкена и алкана, в которых образуются два одинаковых радикала – то есть, реакции обратные диспропорционированию:



или

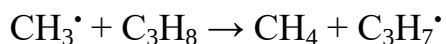


Необходимо отметить, что с понижением температуры и ростом давления растет отношение скоростей бимолекулярных реакций к скоростям мономолекулярных.

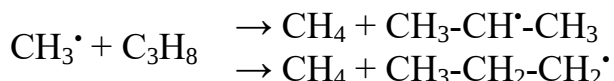
В целом, для термического разложения углеводородов скорости образования радикалов по тому или иному пути определяются соотношениями энергий разрыва связей С-С и С-Н находящихся в различных положениях. Таким образом, соответственно, определяется количество образующихся различных продуктов процесса в целом.

Реакции, в которые вступают радикалы, можно разделить на следующие группы, приведенные ниже.

1) В первую очередь необходимо выделить реакции замещения, в результате которых происходит отщепление атома водорода от насыщенного углеводорода радикалом, как, например:



Как было сказано ранее, структура радикалов, образующихся в результате реакций данного типа определяется главным образом соотношением величин энергий активации отщепления водорода из разных положений. Так, в результате приведенной выше реакции взаимодействия метил-радикала и пропана образуются вторичный и первичный пропил-радикалы:

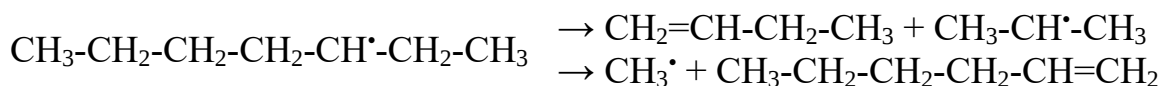


В данном примере, поскольку энергии разрыва связей в алканах нормального строения уменьшаются к центру молекулы, более предпочтительна реакция образования вторичного радикала.

2) Ключевой группой реакций, возникающих при термическом разложении, является реакции распада углеводородов и радикалов по связям С-С в различных положениях.

Разложение углеводородов, алканов, нафтенных и алкенов, с достаточно большой молекулярной массой при разрыве связи С-С так или иначе приводит к образованию радикалов.

Распад радикалов более крупных чем $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, в свою очередь, с наибольшей вероятностью протекает по связи, находящейся в β -положении относительно атома углерода с неспаренным электроном. Таким образом, в результате реакции распада радикалов образуются молекулы алкенов и радикалы, имеющие меньшую молекулярную массу – в том числе и атомарный водород. Например, во вторичном гептил-радикале имеется две связи в β -положении, поэтому реакция распада может протекать по двум направлениям с образованием разных продуктов:



Образующиеся в результате радикалы продолжают распадаться до тех пор, пока не образуются радикалы $\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$.

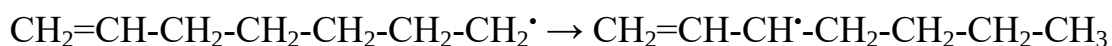
Если же связи С-С в β -положении нет, то разрыв происходит по связи С-Н также в β -положении у атома углерода соседнего с активным. Наиболее часто

возникающей реакцией, протекающей по такому пути, является дегидрирование вторичного пропилен-радикала:



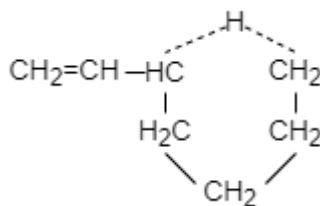
Радикал $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ может, таким образом, может как вступать в реакцию разрыва связи C-H, так и в реакцию замещения, в первую очередь – с исходной молекулой.

3) Радикалы могут также изомеризоваться для того, чтобы принять более энергетически выгодную конфигурацию. Изомеризацией в данном случае является перенос атома водорода к атому углерода с неспаренным электроном от атома, активированное состояние которого более стабильно:



В данном случае активный атом стабилизирован алкильной группой с одной стороны и двойной связью – с другой.

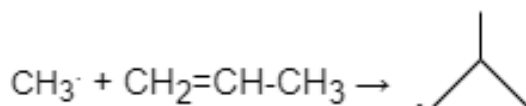
Данные реакции протекают через образование циклических комплексов:



При этом, легче всего происходит образование шестичленных подобных промежуточных комплексов, тогда как образование пяти- и семичленных происходит в меньшей степени. Образование промежуточных комплексов с иным числом атомов углерода маловероятно.

Образовавшийся в результате изомеризации радикал вступает в реакции разложения и замещения.

4) Радикалы могут присоединяться по двойной связи к алкенам:

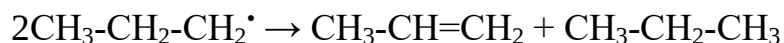


5) Два радикала могут соединиться с образованием алкана в результате реакции рекомбинации:



Энергии активации реакций данного типа равны или близки к нулю. Однако, в случае рекомбинации двух атомов водорода или атома водорода и метил-радикала необходима третья частица – должно произойти тройное столкновение, в котором третья частица отводит выделяющуюся энергию.

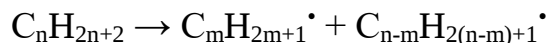
б) Наконец, два радикала могут вступить в реакцию диспропорционирования:



Энергия их активации также мала, но концентрации радикалов при проведении термических процессов намного меньше, чем концентрации углеводородов, поэтому скорости данных реакций крайне малы.

Таким образом, на основании данной классификации можно описать реакции для групп углеводородов.

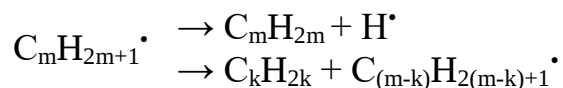
1) При пиролизе алканов, как нормального, так и разветвленного строения, инициирующей реакцией является разрыв наиболее слабой связи С-С с образованием в результате двух радикалов:



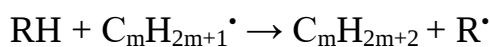
Таким образом, в алканах нормального строения наиболее вероятен разрыв связи С-С в центре молекулы, аналогично разрыву С-Н, о котором было сказано выше, тогда как в разветвленных алканах вероятность разрыва связи С-С уменьшается в ряду:

два третичных атома > вторичный и третичный > первичный и третичный > два вторичных > вторичный и первичный

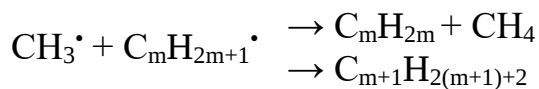
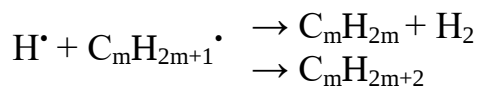
Далее происходит развитие цепи превращений. Образовавшиеся радикалы вступают в реакции распада с разрывом связи С-С и С-Н в β-положении:



а также реакции замещения:

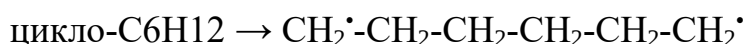
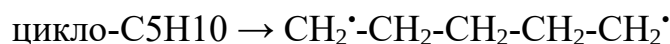


Обрыв цепи происходит в результате реакций рекомбинации, в результате которых образуются не радикалы, но молекулы углеводородов:

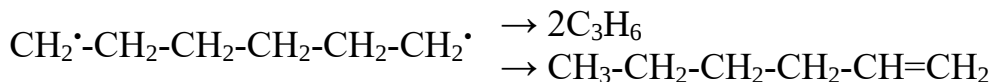
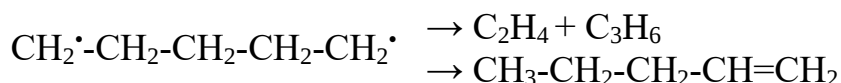


2) Среди нафтенов в сырье пиролиза главным образом преобладают циклопентан, циклогексан, а также их алкилзамещенные гомологи.

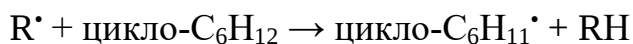
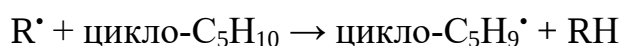
Иницирующей стадией для циклопентана и циклогексана является дециклизация с образованием соответствующих бирадикалов:



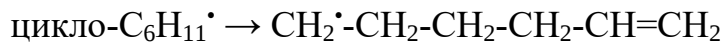
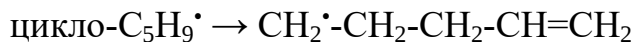
Данные бирадикалы достаточно быстро образуют пентен-1 и гексен-1 соответственно или распадаются по С-С связи в β -положении с образованием этилена и пропилена:



Если в ходе процесса достигается достаточно высокая концентрация радикалов, то циклопентан и циклогексан реагируют с ними следующим образом:



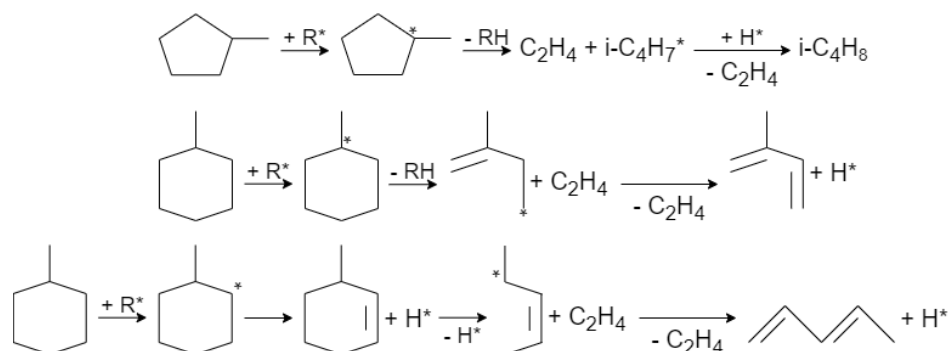
Данные циклорадикалы в дальнейшем претерпевают дециклизацию с образованием алкенилрадикалов:



В свою очередь алкенилрадикалы разлагаются по механизму, описанному ниже.

Для метилциклопентана и метилциклогексана иницирующей реакцией является отрыв метилрадикала. Полученные циклорадикалы затем реагируют по механизму, приведенному выше. Другим же, однако менее вероятным, путем

является реакция замещения с отрывом атома водорода от третичного атома, а также, в случае метилциклогексана, отщепление водорода от атома углерода, соседнего с третичным:



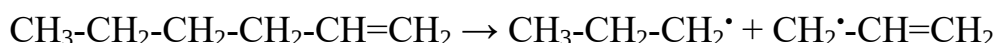
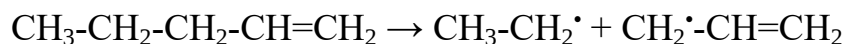
здесь R^* - метилрадикал или атомарный водород.

Таким образом, образуются небольшие количества изобутена, 2-метил-бутадиена-1,3 и пентадиена-1,3.

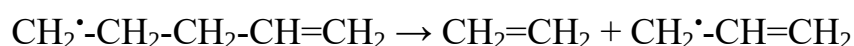
Для алкилзамещенных алкенов с боковой цепью большей, чем метилрадикал, инициирующей реакцией является разрыв связи С-С в β -положении относительно циклической структуры, тогда как разрыв аналогичной связи непосредственно между циклом и алкильным хвостом менее вероятен – в таком случае образующиеся радикалы распадаются по механизмам описанным выше.

3) В поступающем на пиролиз сырье алкены почти отсутствуют, однако на ранней стадии процесса образуются в больших количествах этилен, пропилен и бутадиен-1,3, а также в меньших количествах образуются и алкены с большими молекулярными массами, например, приведенные выше пентен-1 и гексен-1.

Последние подвержены распаду по связи С-С, находящейся в β -положении относительно двойной связи, поскольку данная связь значительно ослаблена, как указано выше, с образованием алкил и алкенил радикалов:

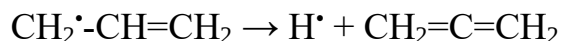


В свою очередь, алкенилрадикалы распадаются главным образом по связи С-С, находящейся в β -положении относительно активного атома углерода с образованием алкена и алкенилрадикала с меньшей молекулярной массой:

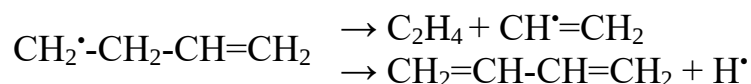


В данном случае распад обусловлен также нахождением связи С-С в β-положении от кратной связи.

В случае отсутствия данных связей происходит разрыв связи С-Н в β-положении, в результате чего образуется диены:



Наконец, в случае, если имеется единственная связь С-С в β-положении к атому углерода с неспаренным электроном, которая также усилена нахождением в α-положении относительно кратной связи, одинаково возможен как разрыв данной связи С-С, так и разрыв связи С-Н, расположенной в β-положении относительно активного атома углерода:

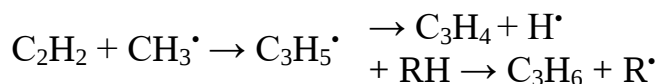
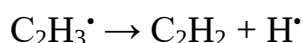
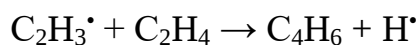


Более маловероятными являются реакции разложения пропилена и особенно – этилена. Продуктами распада последнего являются водород, метан, ацетилен. Также возможны реакции с образованием бутадиена-1,3, бензола и коксообразование.

Наиболее вероятной реакцией, инициирующей цепочку превращений этилена и пропилена, является диспропорционирование:



В дальнейшем этильный алкенилрадикал реагирует по следующей схеме:



Для пропильного алкенилрадикала же наиболее вероятна реакция отщепления атома водорода, приведенная выше.

2.2 Описание производства олефинов пиролизом бензиновой фракции

2.2.1 Описание технологической цепочки производства олефинов и место пиролиза в ней

В наиболее абстрактном представлении производство олефинов пиролизом углеводородного сырья можно разделить на две большие части, как показано на рисунке 18.

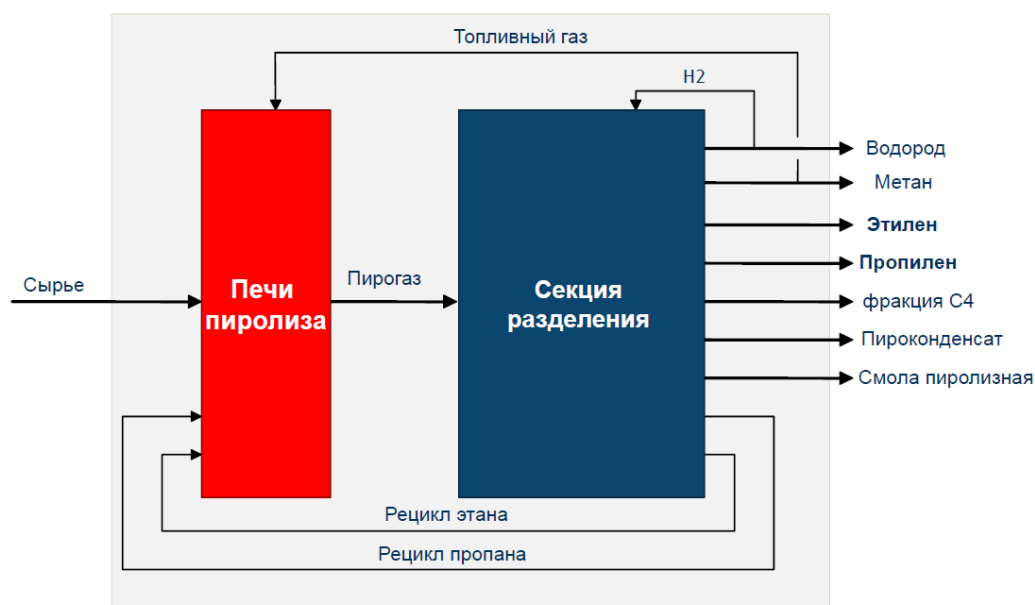


Рисунок 18 – Общее представление производства олефинов

Сырье поступает в печи пиролиза, пирогаз из которых направляется на разделение.

В секции разделения извлекаются конечные продукты, в частности – этилен и пропилен, а также из нее на рецикл направляются этан и пропан, а выделенный метан используется в качестве топливного газа в печах. Секция разделения внутри себя подразделяется на горячую и холодную секции, как показано на рисунке 19.

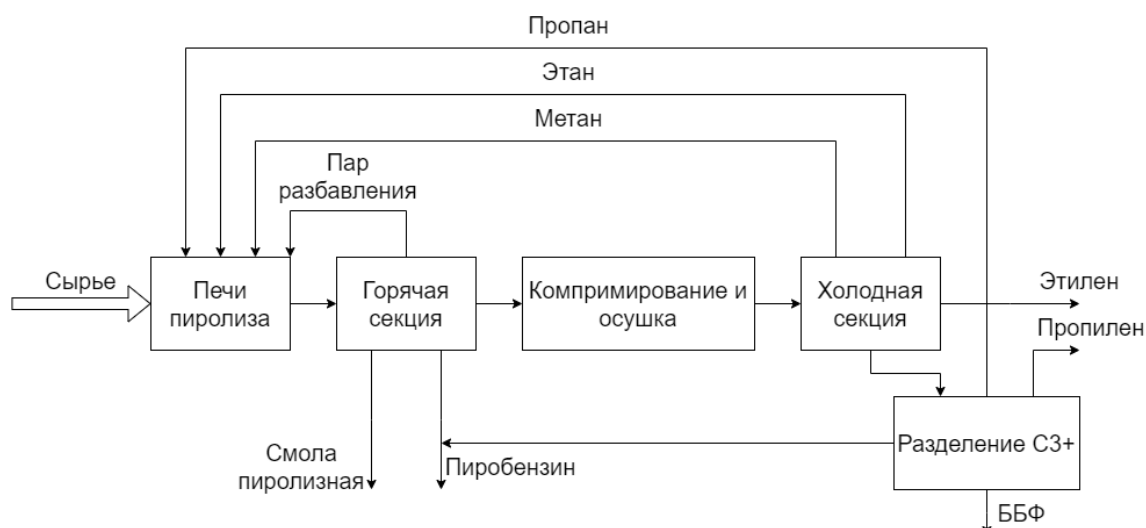


Рисунок 19 – Общее представление секции разделения

Таким образом, независимо от схемы разделения, пирогаз направляется в горячую секцию, которая состоит из колонны первичного фракционирования и колонны водной закалки. Данный узел предназначен для

- утилизации тепла, в результате чего получается пар разбавления, направляющийся в печи пиролиза;
- охлаждения пирогаза до 40 °С
- выделения пиробензина фракционированием в соответствующей колонне промывкой пирогаза пироконденсатом
- выделения легкой смолы (углеводороды C_5-C_9) прямой закалкой пирогаза водой.

В блоке компримирования пирогаз компримируется на нескольких ступенях компрессора с целью получения высокого избыточного давления, 3-4 МПа, требуемого для выполнения фракционирования на участках ниже по технологической цепочке. После каждой ступени компримирования пирогаз охлаждается в промежуточных холодильниках, после которых направляется в сепараторы, где конденсируются и отделяются вода и часть тяжелых компонентов.

Дальнейшее разделение происходит в холодной секции и на участках разделения тяжелых фракций пирогаза. На сегодняшний день наибольшее применение нашли схемы разделения с хвостовым и фронтальным гидрированием.

Схема с хвостовым гидрированием показана на рисунке 20.

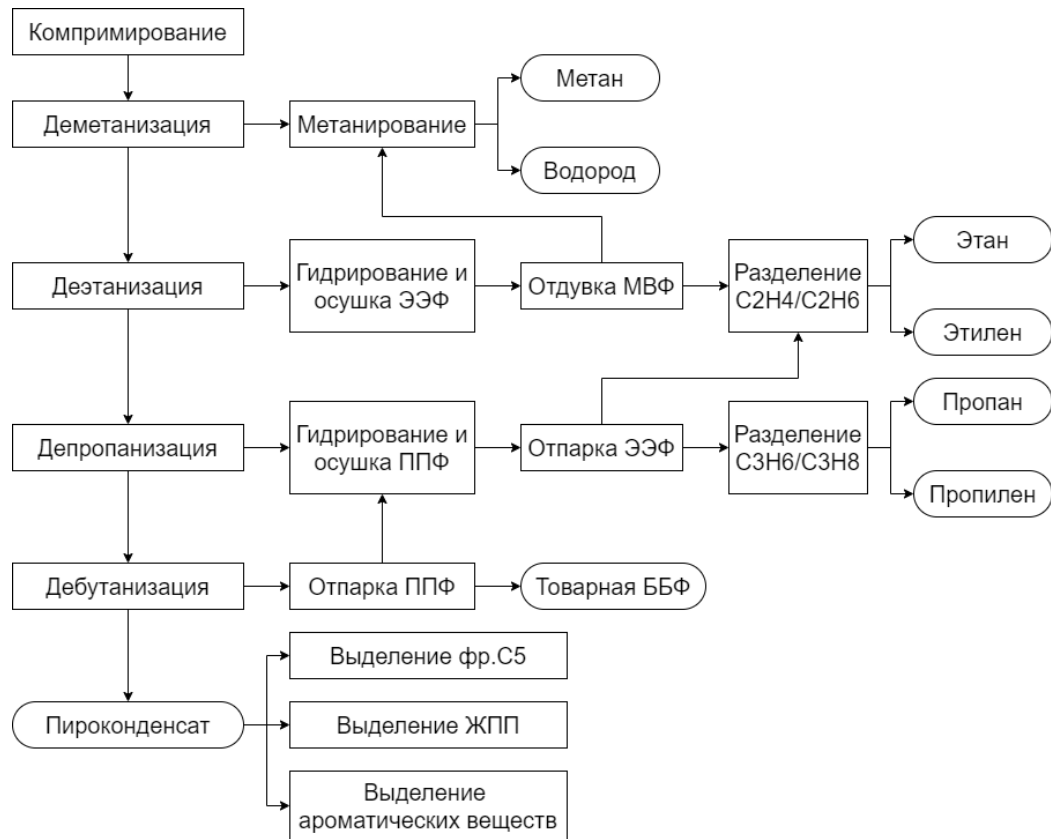
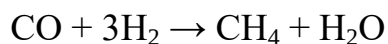


Рисунок 20 – Схема с хвостовым гидрированием

Холодная секция состоит из участков выделения метан-водородной фракции и выделения этан-этиленовой фракции, в ней выделяются метан, водород, этан и этилен. Таким образом, компримированный пирогаз поступает в колонну-деметанизатор. Верхним продуктом данной колонны являются метановые фракции разного давления и водородная фракция. Кубовым продуктом – деметанизированный пирогаз, то есть в результате данной стадии из пирогаза удаляются наиболее легкие продукты. В деметанизаторе поддерживается давление около 3 МПа, температура верха примерно -100°C , куба – не более 20°C . При этом, выделенные фракции направляются в рекуперативные теплообменники для охлаждения поступающего компримированного пирогаза. Метановая фракция используется в качестве топливного газа в печах, водородная – направляется на метанирование.

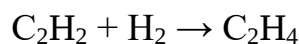
Узел метанирования водородной фракции предназначен для очистки водородной фракции от оксида углерода каталитическим гидрированием на алюмо-никель-хромовом катализаторе:



Водородная фракция используется в процессах гидрирования далее в технологической цепочке.

Деметанизированный пирогаз поступает в колонну-деэтанализатор. Верхним продуктом данной колонны является этан-этиленовая фракция. Кубовым продуктом – деэтанализированный пирогаз. В кубе деэтанализатора поддерживается давление около 2,5 МПа, температура верха $-(4-20)^\circ\text{C}$, куба – около 70°C .

ЭЭФ направляется на гидрирование ацетилена, содержащегося в ней. Гидрирование осуществляется водородной фракцией в адиабатическом реакторе на палладиевом катализаторе. Основные реакции процесса:



Гидрирование необходимо, так как содержание ацетилена в продуктовом этилене, идущем на полимеризацию, не должно превышать 10 ppm, однако температуры кипения этилена и ацетилена близки, поэтому ректификационные методы разделения такой степени чистоты не обеспечивают.

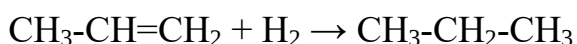
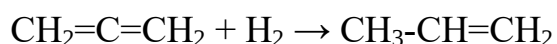
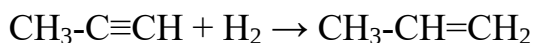
Осушка гидрированной ЭЭФ производится на цеолитах и далее направляется на отдувку остаточной МВФ в колонне, совмещенной с пропиленовым холодильником.

Очищенная и осушенная ЭЭФ поступает в колонну разделения этилена и этана. Поскольку температуры кипения данных веществ близки, то, во-первых, ректификация проводится под большим давлением, около 2 МПа, поскольку при увеличении давления температуры кипения снижаются неодинаково, то есть, увеличивается разница между ними, а, во-вторых, в колонне установлено большое количество тарелок – более 60. Температура верха колонны около $-(30-35)^\circ\text{C}$, куба – $-(2-9)^\circ\text{C}$. Выходящий верхом этилен отправляется на хранение или производство полимеров, выходящий из куба этан – на рецикл в печи пиролиза этана.

Деэтанализированный пирогаз поступает в колонну-депропанализатор. Верхним продуктом данной колонны является пропан-пропиленовая фракция. Кубовым

продуктом – депропанализированный пирогаз. В кубе деэтанизатора поддерживается давление около 1,3-1,5 МПа, температура верха 30-40°C, куба – 75-90°C.

ППФ направляется на гидрирование ацетиленовых и диеновых соединений, содержащихся в ней. Гидрирование, аналогично ЭЭФ, осуществляется водородной фракцией в адиабатическом реакторе на палладиевом катализаторе. Основные реакции процесса:



Содержание ацетиленовых в продуктовом пропилене не должно превышать 5 ppm, а диеновых углеводородов (бутадиена и пропадиена) должно быть не более 10 ppm.

Осушка ППФ производится аналогично таковому процессу для ЭЭФ. Отпарка ЭЭФ из ППФ проводится в колонне, сопряженной с сепаратором, в который встроен пропиленовый холодильник.

Очищенная и осушенная ППФ поступает в колонну разделения пропилена и пропана. Ректификация проводится под давлением 1,2-1,8 МПа, температура верха составляет около 25-45°C, куба – 40-60°C. Выходящий верхом пропилен отправляется на хранение или производство полимеров, выходящий из куба пропан – на рецикл в печи пиролиза пропана или пропан-бутановой фракции, редко – используется в качестве топлива.

Депропанализированный пирогаз поступает на участок получения бутан-бутиленовой фракции, которая состоит из двух сопряженных колонн. В первой удаляется остаточная ППФ, во второй – происходит дебутанизация пирогаза. В первой колонне поддерживается давление около 0,7 МПа, температуры верха и низа находятся в диапазонах 15-35 и 70-95°C соответственно. Значения аналогичных параметров во второй колонне составляют 0,3 МПа, 35-45 и 90-115°C соответственно. ББФ затем отправляется на хранение или же из нее выделяется далее бутадиен-1,3.

Разделение оставшихся тяжёлых фракций может различаться от предприятия к предприятию, однако в общем случае можно сказать, что основными продуктами являются гидрированная пентановая фракция, различные фракции жидких продуктов пиролиза и смесь ароматических соединений.

Схема с фронтальным гидрированием показана на рисунке 21.

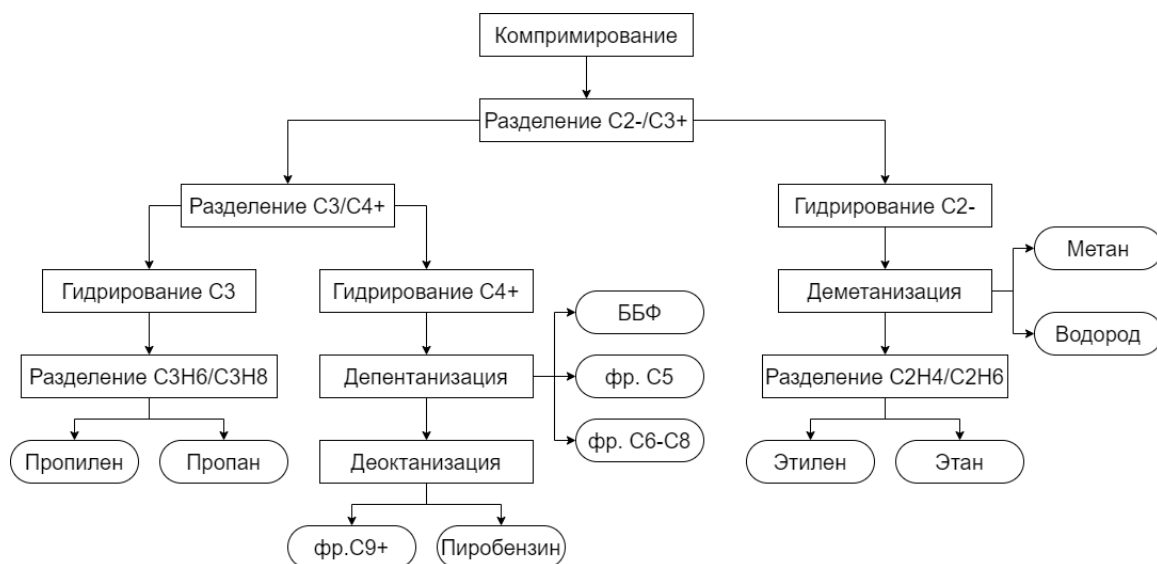


Рисунок 21 - Схема с фронтальным гидрированием

Компримированный пирогаз направляется в колонну-деэтанализатор, где разделяется на две фракции: легкая фракция компонентов легче этана и деэтанализированный пирогаз, содержащий пропан и более тяжелые компоненты.

Легкая фракция направляется в холодную секцию, где подвергается гидрированию. Далее выделяется МВФ, после разделения которой метан направляется в печи пиролиза, а водород – на гидрирование. ЭЭФ далее разделяется на этилен и этан, и последний направляется в печи пиролиза этана.

Деэтанализированный пирогаз подвергается депропанализации, в результате чего выделяются ППФ и депропанализованная фракция компонентов, содержащая бутан и более тяжёлые компоненты.

ППФ гидрируется и разделяется на пропилен и пропан, и последний направляется в печи пиролиза.

Депропанализованная фракция направляется в колонну-депентанизатор, из которой верхом выходит фракция C₄-C₅, которая далее разделяется в рефлюксной емкости с помощью пропиленового холодильника на ББФ и пентановую фракцию,

которая отправляется на рецикл в печи пиролиза. Боковым продуктом колонны является фракция C_6-C_8 , состоящая в основном из ароматических углеводородов. Кубовый продукт отправляется на деоктанизацию.

В колонне-деоктанизаторе выделяются октановая фракция, пиробензин, и т.н. фракция C_9+ . Первая направляется на рецикл в печи пиролиза смешанного сырья, вторая – в качестве топлива котлов производства пара.

Таким образом, производство олефинов является во многом безотходным как с точки зрения материальных потоков, так и энергетических. В процессе пиролиза энергия, выделившаяся при сгорании топливного газа, существенная часть которого является рециклом, полученным в секции разделения, передается к реакционной смеси углеводородов. Топливный газ при этом перед сжиганием зачастую нагревается дымовыми газами. Тепло пирогаза, выходящего из печей, утилизируется в ходе производства пара различного давления, который используются для предварительного нагрева сырья, его разбавления и прочих технологических операций. Более глубокое охлаждение, необходимое для разделения пирогаза, обеспечивается этиленовым и пропиленовым холодильными циклами, низкие температуры которых достигаются их за счет сжатия и охлаждения оборотной водой, которая таким образом нагревается для производства технологического пара. При разделении также выделяются этан и пиробензин, которые отправляются на рецикл, что обуславливает наличие на предприятии печей, работающих на разном сырье.

2.2.2 Пиролиз бензиновой фракции в трубчатых печах

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

Технологическая схема промышленной установки пиролиза, расположенной на одном из нефтехимических заводов России, представлена на рисунке 22.

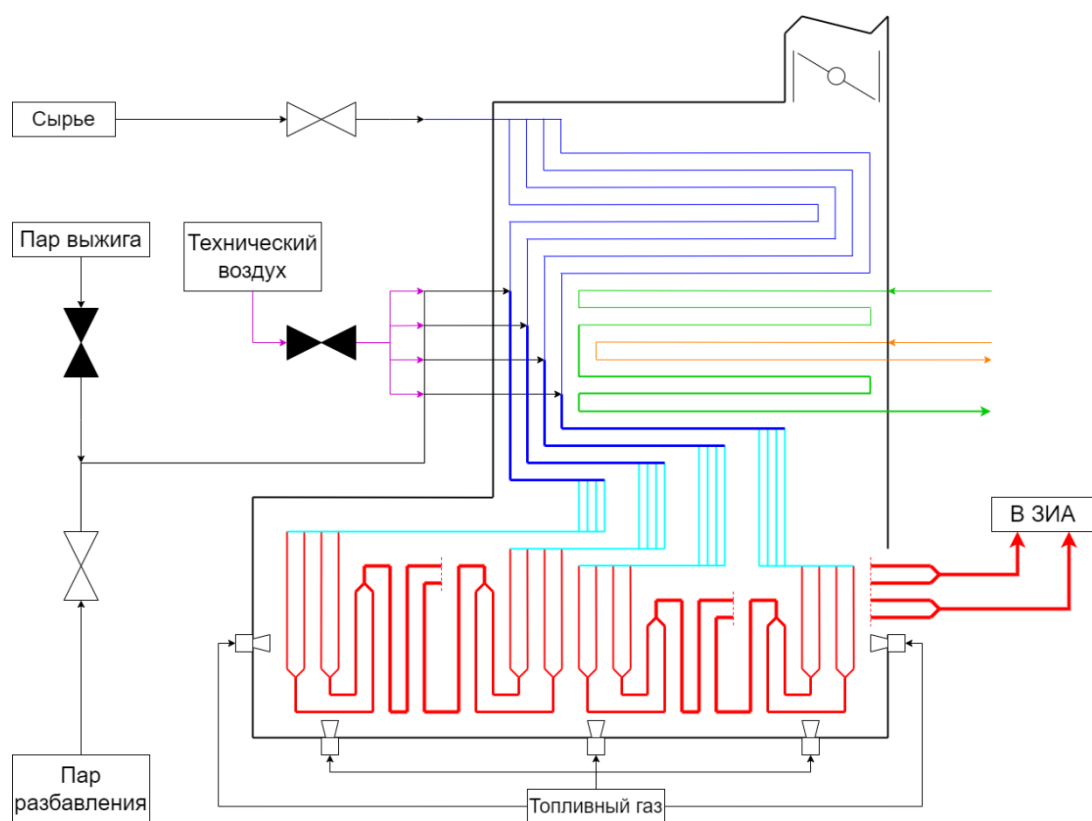


Рисунок 22 – Схема трубчатой печи пиролиза

Сырьем пиролиза печей пиролиза бензина или ПБФ являются:

- смесь прямогонного бензина с бензином-рафинатом
- бензиновые фракции газоконденсатных месторождений
- СУГ: ШФЛУ и ПБФ
- пропановая фракция
- фракция углеводородов C_5 собственного производства.

Проектный состав бензиновой фракции, используемой в качестве сырья, приведен в Таблице 12.

Таблица 12 – Состав сырьевой бензиновой фракции согласно проектной документации

Наименование сырья	Состав	Массовая доля, %
Прямогонный бензин фракция (62 ÷ 180) °С	- Ароматические углеводороды	(7 ÷ 10)
	- Нафтеновые углеводороды	(20 ÷ 25)

Продолжение таблицы 12

Наименование сырья	Состав	Массовая доля, %
	- Парафиновые углеводороды	(65 ÷ 75)
	в том числе:	
	- изопарафиновые углеводороды	не более 37
	- Сернистые соединения	не более 0,12
Бензин-рафинат фракция (62 ÷ 140)°С	- Ароматические углеводороды	(2 ÷ 6)
	- Нафтеновые углеводороды	(3 ÷ 7)
	- Парафиновые углеводороды	(84 ÷ 95)
	в том числе:	
	- изопарафиновые углеводороды	не более 56
	- непредельные углеводороды	не более 0,5
	- Сернистые соединения	не более 0,5

Детальный углеводородный состав бензиновой фракции был определен с помощью хроматографического анализа, точность которого – до сотой доли % моль., относительная погрешность метода составляет $\pm 10\%$. Результаты приведены в Приложении А.

Как и в других современных печах, в приведенной конструкции две радиантные камеры конструктивно объединены в одном металлическом каркасе.

В верхней части расположенная камера конвекции печи пиролиза, которая предназначена для испарения сырья, подогрева паросырьевой смеси и питательной воды, а также перегрева пара высокого давления за счет использования тепла дымовых газов и состоит из 6 секций:

- 1-ая секция, обозначена синим, для нагрева сырья в четырехпоточных змеевиках диаметром 89×6 мм. Общая поверхность нагрева данной секции составляет $147,2 \text{ м}^2$;

- 2-ая секция, обозначена зеленым, для верхнего нагрева питательной воды в однопоточном змеевике диаметром 114×12 мм. Общая поверхность нагрева данной секции составляет $117,9 \text{ м}^2$;

- 3-я секция, обозначенная оранжевым, является перегревателем пара высокого давления, состоящим из двухпоточных змеевиков диаметром 140×14 мм. Общая поверхность нагрева пароперегревателя составляет $77,2 \text{ м}^2$;

- 4-ая секция, обозначенная утолщенной зеленой линией, для нижнего нагрева питательной воды в однопоточном змеевике диаметром 114×12 мм. Общая поверхность нагрева данной секции составляет $117,9 \text{ м}^2$;

- 5-ая секция, обозначенная утолщенной синей линией, для верхнего нагрева паросырьевой смеси в четырехпоточных змеевиках диаметром 140×7 мм. Общая поверхность нагрева данной секции составляет $38,6 \text{ м}^2$;

- 6-ая секция, обозначенная голубым, для нижнего нагрева паросырьевой смеси в четырехпоточных змеевиках диаметром $73 \times 5,5$ мм. Общая поверхность нагрева данной секции составляет 161 м^2 .

Змеевики 2-ой и 4-ой секций составляют экономайзер (ЭКО) печи пиролиза, служащий для подогрева питательной воды.

Предварительно подогретое до температуры $30-100^\circ\text{C}$ сырье поступает в печь пиролиза четырьмя потоками в 1-ю секцию камеры конвекции. Расход сырья на каждый поток составляет $3500-5000 \text{ кг/ч}$. Значение расхода сырья задается в зависимости от температуры пирогаза перед закалочно-испарительными аппаратами. Регулирование температуры осуществляется по одному из потоков с помощью регулирующего клапана на трубопроводе топливного газа к горелкам печей пиролиза. Давление сырья после регулирующего клапана на каждом потоке $0,30-0,75 \text{ МПа}$.

Для снижения парциального давления сырья в него подается пар разбавления, вырабатываемый в узле очистки пирогаза и выработки пара разбавления. Пар подается в каждый поток сырья после 1-ой секции камеры конвекции печи пиролиза через распределительный коллектор. Давление пара разбавления составляет $0,60-1,32 \text{ МПа}$, расход пара на поток – $2100-3500 \text{ кг/ч}$.

Далее паро-сырьевая смесь с температурой 100-300°C поступает в 5 и далее в 6 секции камеры конвекции, где нагревается до температуры 350-570°C, а затем направляется в радиантную камеру.

Радиантная камера предназначена для проведения процесса пиролиза в трубчатых змеевиках и оборудована 150 панельными горелками мощностью 282 кВт (по 70 штук с внутренней и 80 штук с внешней сторон печи), позволяющими вести двусторонний нагрев радиантных секций.

В камере радиации находится 4 самостоятельных радиантных четырехпоточных змеевика, на рисунке 22 обозначены красным, вертикально расположенные в одной плоскости. Смесь сырья с паром входит в каждую радиантную секцию четырьмя потоками в трубы диаметром $89 \times 7,1$ мм, которые объединяются в два потока из труб диаметром $114 \times 7,1$ мм, а те, в свою очередь, объединяются в один поток из труб диаметром $159 \times 10,8$ мм. Потоки двух радиантных секций на выходе из печи объединяются для входа в один ЗИА. Таким образом из печи пиролиза выходит два потока пирогаза.

Образовавшийся пирогаз двумя потоками с температурой 780-850°C и давлением на выходе из печи пиролиза не более 0,23 МПа поступает в трубное пространство ЗИА работающих параллельно, где охлаждается до температуры 320-450°C за счет испарения питательной воды в межтрубном пространстве ЗИА. Быстрое охлаждение пирогаза необходимо для прекращения вторичных реакций, ведущих к потере выхода целевых компонентов.

Выводы по главе 2

1. Процесс производства олефинов является сложной химико-технологической системой, включающую стадии ректификации углеводородного сырья и химического превращения под действием термического воздействия в процессе пиролиза бензиновой фракции. Участок пиролиза является первым и ключевым во всей технологической цепочке, поскольку он формирует сырьевую

базу всего производства. Пиролиз проводится в трубчатых печах, змеевики которых имеют сложную разветвленную конфигурацию.

2. Реакции в процессе пиролиза протекают по радикальному цепному механизму. Иницирующей стадией является образование радикалов в результате распада исходной молекулы по связи С-Н или С-С. Последнее является более вероятным путем, поскольку связь С-С намного слабее связи С-Н. Дальнейший рост цепи связан в основном с реакциями распада по связи С-С в β -положении относительно активного атома, в результате чего образуются алкен и меньший по массе радикал, а также реакциями отщепления протона, в результате чего из исходного радикала образуется соответствующая молекула, но появляется новый радикал. Цеп обрывается в результате реакций соединения двух радикалов или их диспропорционирования.

3. Для экспериментального определения детального углеводородного состава бензиновой фракции, применяемой в качестве сырья на одном из нефтехимических предприятий России, был применен хроматографический анализ. Точность метода – до сотой доли % моль., погрешность метода составляет порядка 10 %.

4. Полученные, таким образом, результаты позволяют исследовать термодинамические, кинетические и гидродинамические закономерности влияния основных рабочих параметров на ведение процесса пиролиза бензиновой фракции.

ГЛАВА 3 ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Модель пиролиза бензиновой фракции, ее программную реализацию, можно разделить на несколько связанных между собой частей.

3.1 Описание змеевика пиролиза

Змеевики печей пиролиза имеют достаточно сложную геометрическую конфигурацию, особенно – современные модели. Так, например, один поток змеевика типа SRT-II имеет в своем составе следующие элементы. Секцию из 4 параллельных вертикальных прямых труб, в которую поступает сырье из конвекционной секции. Далее, по течению реакционного потока, данные трубы соединяются переходниками попарно – соответственно, следующая секция змеевика состоит из 2 параллельных труб большего диаметра. Данные трубы также соединяются переходником, и последняя секция состоит из одной трубы наибольшего диаметра. В зависимости от геометрических параметров радиантной секции и самого змеевика при сборке змеевика используются различные колени, чаще всего разворачивающие поток на 90 или 180 градусов, а также дополнительные прямые сегменты трубы соответствующего диаметра.

В модели змеевик представлен в виде направленного графа, узлы которого являются прямыми сегментами, переходниками или соединительными коленами. Каждый узел независимо от типа имеет: идентификатор, указатель на следующий узел, флаг наличия предыдущего элемента. В зависимости от типа узел в программной реализации имеет различные свойства:

- Для прямого сегмента:
 - Наружный диаметр, мм
 - Толщина стенки, мм
 - Длина сегмента, м

- Количество параллельных линий
- Направление потока
- Для переходника:
 - Наружный диаметр на входе, мм
 - Наружный диаметр на выходе, мм
 - Толщина стенки, мм
 - Длина переходника, м
 - Количество параллельных линий на входе
 - Количество параллельных линий на выходе
 - Направление потока
- Для соединительного колена:
 - Наружный диаметр, мм
 - Толщина стенки, мм
 - Радиус кривизны, м
 - Количество параллельных линий
 - Направление потока на входе
 - Направление потока на выходе

Таким образом, змеевик модели SRT-II будет иметь следующий вид, как показано на рисунке 23.

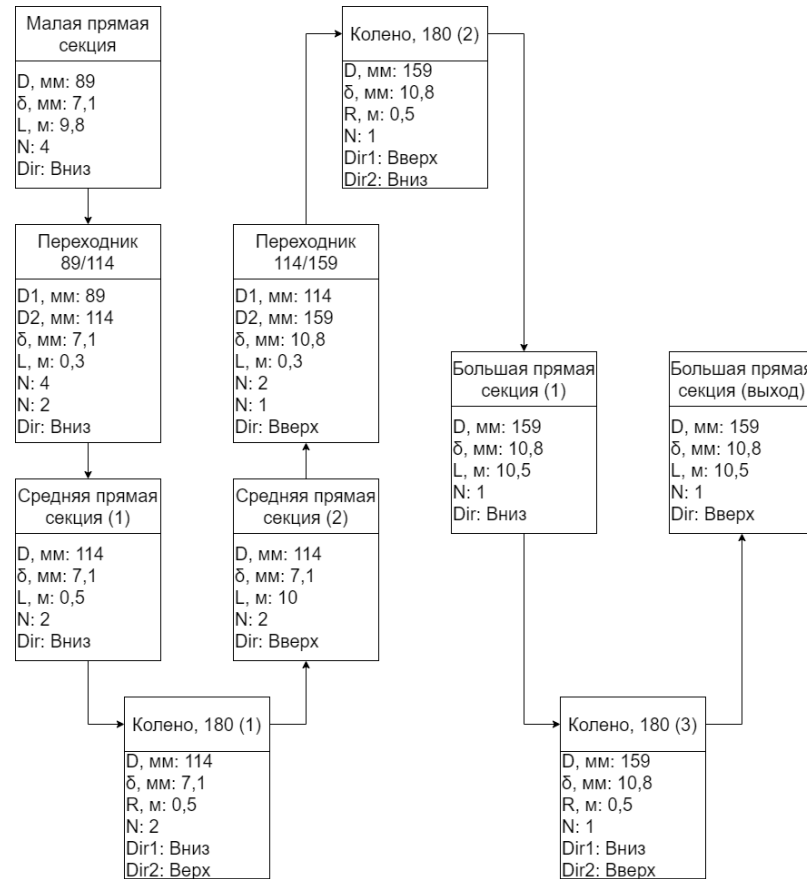


Рисунок 23 – Представление змеевика в виде графа

Данный граф в модели в дальнейшем преобразуется в абстракцию более низкого уровня, которая представляет собой структуру данных языка Python.

В рамках преобразования прямые секции переносятся в строящуюся структуру практически без изменений.

Переходники преобразуются в две прямые секции, каждая из которых имеет длину $L_{\text{переходника}}/2$ и наследующие соответствующие значения от объекта переходника.

Соединительные колени также преобразуются в соединенные между собой прямые секции согласно следующим правилам:

- Если входящий поток направлен вниз, а выходящий – горизонтально, то первая секция является вертикальной, ее длина составляет $(R - D)$, а вторая – горизонтальная, длиной R ;
- Если входящий поток направлен вверх, а выходящий – горизонтально, то первая секция является вертикальной, длиной R , а вторая – горизонтальная, длиной $(R - D)$;

- Если входящий поток направлен горизонтально, а выходящий – вниз, то первая секция является горизонтальной, длиной $(R - D)$, а вторая – вертикальная, длиной R ;
- Если входящий поток направлен горизонтально, а выходящий – вверх, то первая секция является горизонтальной, длиной R , а второй – вертикальная, длиной $(R - D)$.

Прочие свойства наследуются получаемыми прямыми секциями от родительского объекта соединительного колена. В случае, если моделируется колено, поворачивающее течение реакционного потока на 180 градусов, оно сначала разбивается на два колена, поворачивающих поток на 90 градусов.

Непосредственно для расчетов в модели структура данных преобразуется в список Python – то есть, преобразуется в абстракцию еще более низкого уровня.

Данный список состоит из объектов типа *TubeChunk* (англ. – элемент трубы), который имеет следующие свойства:

- Диаметр внешний, м
- Толщина стенок, м
- Длина, м
- Толщина кокса, м
- Координата – расстояние от начала змеевика
- Направление потока
- Количество параллельных потоков
- Шероховатость внутренней поверхности, м
- Температура внутренней стенки, °C

Функция, преобразующая структуру в список, проходит от одного элемента структуры к другому. При обработке элемента структуры она добавляет в список количество элементов трубы равное значению $L/\Delta l$, где L – значение длины в элементе структуры, а Δl – шаг интегрирования, заданный изначально, также это является значением длины элемента трубы. При добавлении очередного элемента трубы ему присваивается значение координаты, при этом первому элементу

присваивается значение координаты 0, и данное значение на каждой итерации увеличивается на 1.

С каждым элементом трубы связан элементарный объем реакционного потока, имеющий следующие свойства:

- Расход, кг/ч
- Плотность, кг/м³
- Давление, МПа
- Температура, С
- Состав, представленный хэш-таблицей, в которой имени компонента поставлена в соответствие его молярная концентрация, моль/л.

3.2 Разработка формализованной схемы превращений углеводородов

Традиционно первым этапом разработки математической модели химико-технологического процесса является создание схемы превращений. Данный этап является в многом ключевым для всей работы в целом, поскольку точность проводимых с помощью готовой модели расчетов, а, соответственно, ее адекватность реальному процессу, в значительной степени зависит от степени детализации химических превращений. Однако, необходимо также заметить, что соответственно возрастают сложность математического аппарата, лежащего в основе работы модели и сложность программной реализации. Таким образом, при создании схемы превращений возникают два отрицающих друг друга положения: с одной стороны, схема должна быть достаточно детализированной, чтобы отражать сущность процесса, а с другой – оставаться достаточно простой, то есть, не быть перегруженной большим набором реакций.

Таким образом, согласно материальному балансу установки пиролиза, реакционный поток состоит из множества компонентов, таких как: n-алканы C₁-C₉, изоалканы, циклоалканы и ароматические углеводороды. При этом, превращения данных компонентов в процессе термического разложения имеют

разнонаправленный и многоступенчатый характер. Нормальные алканы и изоалканы разлагаются на молекулы и радикалы с меньшей молекулярной массой, которые, соответственно, легче вступают в реакции дегидрирования. Циклоалканы вступают в реакции дециклизации с образованием бирадикалов, которые в последствии претерпевают распад и дегидрирование. Помимо этого, возможно также, дегидрирование пяти- и шестичленных циклоалканов с образованием ароматических веществ, тем не менее, данный процесс слабо выражен. Аналогично могут вступать в реакции дегидроциклизации алкены и алкины, однако данный процесс также слабо выражен. В ароматических углеводородах претерпевают разложение и дегидрирование алкильные фрагменты при ароматическом кольце. Ароматические кольца же в большей степени подвержены реакциям с образованием диароматических и полиароматических соединений.

Таким образом, на основании имеющихся теоретических представлений о химизме и механизме процесса пиролиза бензиновой фракции, анализа экспериментальных данных полученных с действующей промышленной установки, а также регламентированных значений отсюда же был составлен список возможных реакций, возникающих в процессе пиролиза, который включает: дегидрирование алканов в алкены, термический крекинг алканов C_4-C_9 и алкенов C_5-C_6 , дегидрирование алкильных фрагментов в ароматических соединениях и разрыв связи между данными фрагментами и бензольным кольцом с образованием алкенов и бензол-радикала, дециклизация и последующие дегидрирование и термокрекинг циклоалканов, дегидрирование циклоалканов в ароматические вещества, а также полимеризация непредельных веществ в полиароматические, полконденсация ароматических веществ, то есть, образование коксогенных структур.

Разработанная таким образом формализованная схема представлена на рисунке 24.

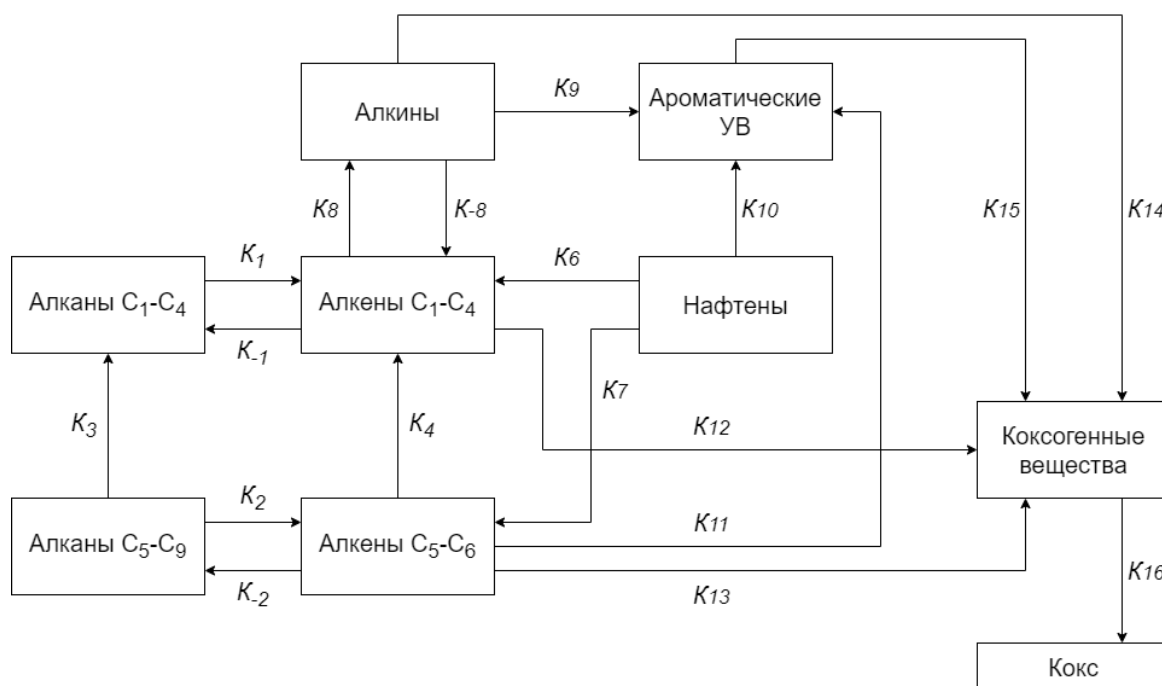


Рисунок 24 – Формализованная схема превращений процесса пиролиза бензиновой фракции

На представленной формализованной схеме:

- 1) K_1 – реакции дегидрирования алканов C_1-C_4 с образованием соответствующих алкенов;
- 2) K_{-1} – реакции гидрирования алкенов C_1-C_4 с образованием соответствующих алканов. Очевидно, что в условиях проведения процесса пиролиза данные реакции затруднены;
- 3) K_2 – реакции дегидрирования алканов C_5-C_6 с образованием соответствующих алкенов;
- 3) K_{-2} – реакции гидрирования алкенов C_5-C_6 с образованием соответствующих алканов;
- 4) K_3 – реакции термического крекинга алканов C_5-C_6 с образованием алканов C_1-C_4 ;
- 5) K_4 – реакции термического крекинга алкенов C_5-C_6 с образованием алкенов C_1-C_4 ;
- 6) K_5 – реакции термического крекинга алканов C_7-C_9 с образованием алканов C_1-C_4 и алканов C_5-C_6 ;

- 7) $K_{6,7}$ - реакции дециклизации нафтенов с образованием алкенов C_1 - C_4 и C_5 - C_6 ;
- 8) K_8 – реакции дегидрирования алкенов C_2 - C_4 с образованием соответствующих алкинов и диенов;
- 9) $K_{9,11}$ – реакции тримеризации с образованием ароматических веществ;
- 10) K_{10} – реакции дегидрирования нафтенов с образованием ароматических веществ;
- 11) K_{11} – реакции дегидроциклизации с образованием ароматических веществ;
- 12) K_{12-14} – реакции полимеризации с образованием коксогенных веществ;
- 13) K_{15} – реакции поликонденсации с образованием коксогенных веществ;
- 14) K_{16} – реакции образования кокса.

3.2.1 Разработка кинетической модели пиролиза бензиновой фракции

Для решения задачи установления качественных зависимостей скоростей химических реакций, протекающих в процессе пиролиза бензиновой фракции, от условий проведения самого процесса был произведен анализ кинетических параметров. Константы скоростей химических реакций в модели рассчитываются по уравнению Аррениуса:

$$K_{j,l,t} = K_{0j} \cdot \frac{P_{0,l,t}}{T_{l,t}^2} \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT_{l,t}}\right) \quad (3.1)$$

где $K_{j,l,t}$ – константа скорости реакции j на расстоянии 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 на расстоянии l от входа в змеевик в момент времени t , Па, $T_{l,t}$ – температура в сегменте змеевика, находящегося на расстоянии l от входа в змеевик в момент времени t , °K, E_j – энергия активации реакции j , Дж/моль, R – газовая постоянная, Дж/(моль · °K).

В силу наличия в расчете констант скоростей гидравлической и термодинамической составляющих расчет динамики концентраций по

кинетической модели находится в прямой зависимости от результатов расчетов давления и температуры в соответствующих модулях моделирующей системы. При этом, в силу зависимости плотности и теплоемкости от состава потока и теплового эффекта от скоростей реакций, гидравлическая и термодинамическая модели также находятся в зависимости от кинетической.

При описании нестационарного процесса дифференциальное уравнение изменения концентрации компонента включает в себя составляющие по оси длины змеевика, по оси времени и радиальное распределение:

$$\frac{dC_i}{dt} = -u \cdot \frac{dC_i}{dl} + D_R \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \sum W_{i,l,t} \quad (3.2)$$

Однако, $\lg(C) \sim -2$, $\lg(u/l) \sim 0$, $\lg(t) \sim 0$, $\lg(D_R) \sim -5$, $\lg(r) \sim -1$, $\lg(\sum W) \sim \lg(C)$. Таким образом, можно исключить диффузионную составляющую как незначущую. Соответственно, уравнение изменения концентраций имеет следующий вид:

$$\frac{dC_i}{dt} + u \cdot \frac{dC_i}{dl} = \sum W_{i,l,t} \quad (3.3)$$

Из данного уравнения выражается с помощью метода конечных разностей в явном виде концентрация в некоторой точке пространства и времени:

$$C_{i,l,t} = \left(\frac{\Delta l}{u} \right) \cdot \left(\sum W_{i,l,t} - \frac{1}{\Delta t} \cdot C_{i,l-1,t+1} + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{u}{\Delta l} \right) \cdot C_{i,l-1,t} \right) \quad (3.4)$$

Однако, расчет концентраций по данному выражению на обычном офисном или домашнем ПК занимает продолжительное время, особенно, если в схему реакций входит большое количество реакций, что характерно для моделей крупнотоннажных промышленных химико-технологических систем. Так, в рассматриваемой здесь модели в схему реакций входит 1055 реакций, в которых взаимодействуют 168 различных компонентов, как молекул, так и радикалов. С учетом того, что для работы модели подключаются сторонние модули, время расчета по нестационарному уравнению кинетики теоретически может достигать суток.

В силу данных причин было принято решение сделать модель псевдостационарной. Таким образом, в данной версии модели дифференциальное

уравнение динамики концентрации для каждого отдельного компонента реакционной системы будет иметь следующий вид:

$$u \cdot \frac{dC_i}{dl} = \sum W_{i,l,t} \quad (3.5)$$

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

Динамической составляющей модели, отражающей изменения в системе с течением времени, является рост слоя кокса на внутренних стенках змеевика.

Таким образом, при расчете изменения концентраций компонентов не учитывается значение данного параметра на предыдущем шаге интегрирования по времени, но только по длине. Вместо этого изменение кинетики с течением времени представлено как изменение значений констант скоростей реакций под действием изменяющихся термобарических условий.

Температура изменяется под действием тепловых эффектов протекающих химических реакций, а также при подведении энергии извне, которое осложняется при росте слоя кокса с течением времени. Давление теряется при прохождении потоком змеевика, сечение которого в одной и той же точке длины змеевика уменьшается с течением времени вследствие накопления кокса.

Ниже приведены дифференциальные уравнения для ключевых компонентов реакционной системы. Поскольку целевые продукты, этилен и пропилен, задействованы в большом количестве различных реакций, то их дифференциальные уравнения громоздки, поэтому они приведены не полностью.

$$\begin{aligned} \frac{dC[C_2H_4]}{dl} \cdot u = & -K_7 \cdot C_{C_2H_4} - 2 \cdot K_9 \cdot C_{C_2H_4}^2 + K_{54} \cdot C_{n-C_8H_{18}} + K_{56} \cdot \\ & C_{n-C_9H_{20}} + K_{58} \cdot C_{n-C_{11}H_{24}} + K_{60} \cdot C_{1-C_9H_{18}} - K_{72} \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{O_2} + K_{77} \cdot \\ & C_{C_2H_5^*} + K_{78} \cdot C_{n-C_3H_7^*} + K_{80} \cdot C_{n-C_4H_9^*} + K_{93} \cdot C_{n-C_5H_{11}^*} + K_{96} \cdot \\ & C_{i-C_5H_{11}^*} + K_{101} \cdot C_{n-C_6H_{13}^*} + K_{105} \cdot C_{2-C_6H_{13}^*} + K_{112} \cdot C_{3-C_6H_{13}^*} + 3 \cdot K_{117} \cdot \\ & C_{C_6H_{12}^{**}} + K_{118} \cdot C_{C_6H_{12}^{**}} + 2 \cdot K_{127} \cdot C_{n-C_7H_{15}^*} + \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dC[C_3H_6]}{dl} \cdot u = & -K_8 \cdot C_{C_3H_6} - 2 \cdot K_{11} \cdot C_{C_3H_6}^2 + K_{79} \cdot C_{i-C_3H_7*} + K_{81} \cdot \\
& C_{v-C_4H_9*} + K_{82} \cdot C_{i-C_4H_9*} + K_{85} \cdot C_{n-C_3H_7*} + K_{94} \cdot C_{n-C_5H_{11}*} + K_{100} \cdot \\
& C_{i-C_5H_{11}*} + K_{102} \cdot C_{n-C_6H_{13}*} + K_{110} \cdot C_{2-C_6H_{13}*} + K_{128} \cdot C_{n-C_7H_{15}*} + K_{137} \cdot \\
& C_{2-C_7H_{15}*} + K_{139} \cdot C_{2-C_7H_{15}*} + \dots
\end{aligned} \quad (3.7)$$

Шаг интеграции dl при численном решении дифференциальных уравнений изменений концентраций преобразуется в бесконечно малую величину Δl , соответствующую длине элементарного объема змеевика пиролиза.

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

$$RK_1 = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod C_{k,l-1,t}^{\beta_{k,j}} \quad (3.8)$$

$$RK_2 = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod \left(C_{k,l-1,t} + \frac{\Delta t}{2} \cdot RK_1 \right)^{\beta_{k,j}} \quad (3.9)$$

$$RK_3 = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod \left(C_{k,l-1,t} + \frac{\Delta t}{2} \cdot RK_2 \right)^{\beta_{k,j}} \quad (3.10)$$

$$RK_4 = \sum a_{i,j} \cdot K_{j,l,t} \cdot \prod \left(C_{k,l-1,t} + \Delta t \cdot RK_3 \right)^{\beta_{k,j}} \quad (3.11)$$

$$\sum W_{i,l,t} = \frac{1}{6} \cdot (RK_1 + 2RK_2 + 2RK_3 + RK_4) \quad (3.12)$$

где $\alpha_{i,j}$ – 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 .

Выбор метода Рунге-Кутты 4-го порядка обусловлен тем, что несмотря на жесткость системы, решение было устойчивым при условии выбора достаточно малого шага интегрирования.

Методом конечных разностей явно выражается концентрация компонента в точке координатной плоскости длины змеевика и времени. Таким образом, раскрывается дифференциальное уравнение динамики концентрации компонента:

$$\frac{C_{i,l,t} - C_{i,l-1,t}}{\Delta l} \cdot u = \sum W_{i,l,t} \quad (3.13)$$

где Δl – длина элементарного объема змеевика пиролиза, м, $C_{i,l-1,t}$ – концентрация компонента i на предыдущем шаге интегрирования, моль/л, $C_{i,l,t}$ – концентрация компонента i в рассматриваемой точке времени и пространства, моль/л.

Соответственно, явное выражение концентрации компонента в текущей точке расчета принимает вид:

$$C_{i,l,t} = \frac{\Delta l}{u} \cdot \sum W_{i,l,t} + C_{i,l-1,t} \quad (3.13)$$

3.3 Расчет гидравлического сопротивления

При течении по змеевику печи пиролиза реакционный поток неизбежно теряет давление вследствие возникновения вязкого трения между ним и стенкой змеевика.

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

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{\Delta l}{d} \cdot \frac{\rho_{\text{газ}} \cdot u^2}{2}, \quad (3.14)$$

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.

Линейная скорость потока рассчитывается как:

$$u = \frac{G_{l,t}}{\rho_{\text{газ}} \cdot S_{l,t}}, \quad (3.15)$$

где $G_{l,t}$ – массовый расход потока в данном элементе с координатой l в момент времени t , кг/с, $S_{l,t}$ – поперечное сечение данного элемента змеевика, м², которое рассчитывается как:

$$S_{l,t} = \pi \cdot \frac{(D_l - 2 \cdot \delta_{l,t})^2}{4}, \quad (3.16)$$

где D_l – внутренний диаметр элемента с координатой l , м, $\delta_{l,t}$ – толщина слоя кокса, накопившегося в данном элементе за время t , м.

Эффективный диаметр элемента рассчитывается как:

$$d = D_l - 2 \cdot \delta_{l,t} \quad (3.17)$$

Коэффициент потерь на трение рассчитывается по следующим правилам.

- Если $Re \geq 10$, но $Re \leq 1500$, тогда:

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (3.18)$$

- Если $Re > 1500$, но $Re < 4500$, тогда:

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(\frac{\frac{68}{Re} + \frac{\Delta}{d} + \left(\frac{1904}{Re} \right)^{14}}{115 \cdot \left(\frac{1904}{Re} \right)^{14}} + 1 \right)^{0,25}, \quad (3.19)$$

где Δ – шероховатость материала змеевика, м

- Если $Re \geq 4500$:

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(\frac{68}{Re} + \frac{\Delta}{d} \right)^{0,25} \quad (3.20)$$

3.3.1 Расчет плотности реакционного потока

Ключевым моментом в расчете макропараметров химико-технологической системы является расчет плотности реакционного потока в конкретной точке координатной плоскости времени и длины змеевика.

В модели плотность потока рассчитывается по уравнению Пенга-Робинсона через решение кубического уравнения для нахождения коэффициента сжимаемости газа Z :

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2B - 3B^2) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0, \quad (3.21)$$

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

Плотность газообразного реакционного потока рассчитывается как:

$$\rho_{\text{газ}} = \frac{P \cdot M_{cp}}{Z \cdot R \cdot T}, \quad (3.22)$$

где M_{cp} – средняя молекулярная масса потока, которая рассчитывается как:

$$M_{cp} = \sum \varphi_i \cdot M_i, \quad (3.23)$$

где φ_i – мольная доля компонента, M_i – молярная масса компонента, г/моль.

Необходимые для расчета плотности по уравнению Пенга-Робинсона константы: ацентрические факторы, критические параметры и молярные массы для

каждого компонента, извлекаются из базы данных, содержащей в себе свыше 2000 компонентов, в том числе – записи о свойствах свободных радикалов.

Мольные доли компонентов передаются в модуль расчета плотности в виде хэш-таблицы, где каждому имени компонента поставлено значение его доли. В каждой итерации расчета по длине змеевика в любой момент времени мольная доля компонента рассчитывается как:

$$\varphi_i = \frac{\omega_i / M_i}{\sum_j \omega_j / M_j}, \quad (3.24)$$

где ω – массовая доля компонента, % масс. Данный расчет обусловлен тем, что состав во входных условиях задается массовых долях, а также принимается, что для моделируемого промежутка времени состав сырья является постоянным.

Для прочих точек координатной плоскости от времени и длины реактора мольные доли рассчитываются как:

$$\varphi_i = \frac{c_i}{\sum_j c_j}, \quad (3.25)$$

где C – молярная концентрация компонента, моль/л. Данный расчет обусловлен тем, что входными данными для расчета элемента змеевика являются молярные концентрации, полученные при расчете предыдущего элемента.

3.4 Расчет температуры реакционного потока

Изменение температуры реакционного потока по длине змеевика рассчитывается по следующей формуле:

$$\rho_{\text{газ}} \cdot C_p \cdot u \cdot \frac{dT}{dl} = \sum_j Q_j \cdot W_j + \frac{K \cdot F_t}{V_t} \cdot (T_{\text{ст},l,t} - T_{l-1,t}), \quad (3.26)$$

где C_p – молярная удельная теплоемкость реакционного потока, Дж/(моль · °К), Q_j – тепловой эффект реакции j , Дж/моль, W_j – скорость реакции j , моль/(л · с), K – коэффициент теплопроводности, Вт/(м · °К), 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 , °К, $T_{l-1,t}$ – температура реакционного потока в координате $l-1$ в момент времени t , °К,

Молярная удельная теплоемкость была рассчитана для каждого компонента, в т.ч. – свободных радикалов, с помощью программного пакета квантово-химических расчетов Gaussian 16. Модели молекул и радикалов были построены во вспомогательном программном обеспечении GaussView 6.

В качестве метода расчета был выбран B3LYP (трехпараметрический гибридный функционал Бека) из набора методов DFT (теория функционала плотности). В качестве базисного набора для молекул был выбран 3-21G, для свободных радикалов – 6-21G.

В Приложении Б представлены теплоемкости компонентов, рассчитанные при температурах 780, 820 и 850°C.

На основании полученных значений были выведены зависимости значений удельных молярных теплоемкостей от температуры. Были взяты линейные зависимости вида $a + x \cdot b$, поскольку прогностический анализ полиномиальной зависимости вида $a + bx + cx^2$ показал, что получаемые значения теплоемкостей при использовании данной функции начнут уменьшаться после прохождения некоторого экстремума.

Коэффициенты линейной зависимости для каждого компонента представлены в Приложении В.

Для расчета тепловых эффектов реакций были рассчитаны энтальпии образования при температурах 780, 820 и 850°C для всех компонентов с помощью Gaussian 16. Расчет в программном пакете показал, что значения энтальпий при повышении температуры различаются менее чем на 0,6%, поэтому было принято, что на всем диапазоне рабочих температур энтальпии образования постоянны. Значения энтальпий представлены в Приложении Г.

Несмотря на то, что значения энтальпий образования оказались высокими, значения энтальпий реакций сопоставимы со значениями из литературных источников. Энтальпии реакций рассчитываются как:

$$\Delta H_r = \sum_i \nu_{r,i} \cdot \Delta H_i - \sum_j \nu_{r,j} \cdot \Delta H_j, \quad (3.27)$$

где ΔH_r – энтальпия реакции r , Дж/моль, $\nu_{r,(i,j)}$ – стехиометрический коэффициент компонента i или j в реакции r , $\Delta H_{(i,j)}$ – энтальпия образования компонента i или j , Дж/моль.

Значения энтальпий реакций приведены в Приложении Д. Тепловой эффект реакции $Q_r = -\Delta H_r$.

Общая площадь змеевика рассчитывается как:

$$F_t = \sum_l \pi \cdot (D_l - \delta_{l,t}) \cdot \Delta l \quad (3.28)$$

Общий объем змеевика рассчитывается как:

$$V_t = \sum_l \pi \cdot \left(\frac{D_l - \delta_{l,t}}{2} \right)^2 \cdot \Delta l \quad (3.29)$$

3.5 Модель коксообразования

При пиролизе углеводородного сырья протекает побочный процесс коксообразования.

Образование и накопление кокса приводит к негативным последствиям для проведения процесса пиролиза. Во-первых, снижается эффективное сечение змеевика. Вследствие этого повышается гидравлическое сопротивление течению реакционного потока в змеевике, что приводит к необходимости повышения давления на входе, то есть, увеличению оборотов на насосах пара и сырья, что, в свою очередь, увеличивает расходы. Во-вторых, поскольку кокс имеет низкую теплопроводность, снижается эффективность теплопередачи через стенку и сам слой кокса от излучения пламени горелки. Таким образом, поскольку основные процессы пиролиза являются эндотермическими, снижается скорость целевых реакций вследствие снижения температуры в змеевике. Поэтому необходимо повышение температуры в радиантной секции печи, что производится повышением расхода топливного газа. То есть, вырастают эксплуатационные расходы. С другой стороны, повышение температуры в радиантной камере приводит к перегреву стенки змеевика, что служит причиной возникновения прогаров.

Образующийся кокс в зависимости от строения и состава, механизма образования и места образования подразделяется на два типа: каталитический и пиролизитический [76-78].

3.5.1 Каталитический кокс

Присутствие в сплавах, из которых изготовлены змеевики, легирующих добавок, в частности – никеля, обуславливает наличие на поверхности внутренних стенок активных центров. Данные центры проявляют каталитические свойства и промотируют протекание на своей поверхности реакции дегидрирования и полимеризации, в результате чего образуется кокс, который, соответственно, называется каталитическим.

Некоторыми авторами установлено несколько типов кокса в зависимости от их расположения [79-82]:

- а) кокс, образовавшийся на металлических частицах;
- б) кокс, образовавшийся на стыке активного центра и поверхности змеевика;
- в) кокс, отложившийся поверхности змеевика.

Кроме того, в других работах кокс типизируется на основе его морфологии [83-89]:

а) Инкапсулирующий кокс. Кокс данного типа образуется на металлических активных центрах в результате адсорбции углеводородных соединений из потока с последующей их конденсацией и/или полимеризацией на всей поверхности частицы. В результате чего образуется пленка кокса, которая покрывает металл.

б) Нитевидный кокс. Данный тип кокса представляет собой углеродные нанотрубки и/или нановолокна.

Согласно механизму, представленному в [81], наиболее распространенное описание образования частицы каталитического кокса включает в себя следующие этапы:

1) Адсорбцию коксогенных углеводородов на металлических центрах и диссоциацию с образованием атомарного углерода, в результате данной химической реакции происходит превращение в кокс.

2) Диффузию образовавшегося атомарного углерода через объем и/или поверхность металлической частицы.

3) Осаждение на границе между металлической частицей и стенкой. Накопление частиц кокса вызывает рост давления в местах соприкосновения металла с поверхностью змеевика, из-за чего накапливающийся углерод начинает отрывать частицу металла от стенки. Углерод, который оказался при диффузии сквозь металл под частицей является аморфным, тогда как избыток углерода, образующийся на внешних сторонах частицы направляется поверхностной диффузией на внешнюю поверхность, где формируется графитовый слой. Рост частицы каталитического кокса кончается, когда частица металла становится закрыта графитом [90–94]. Схематически механизм показан на рисунке 25.

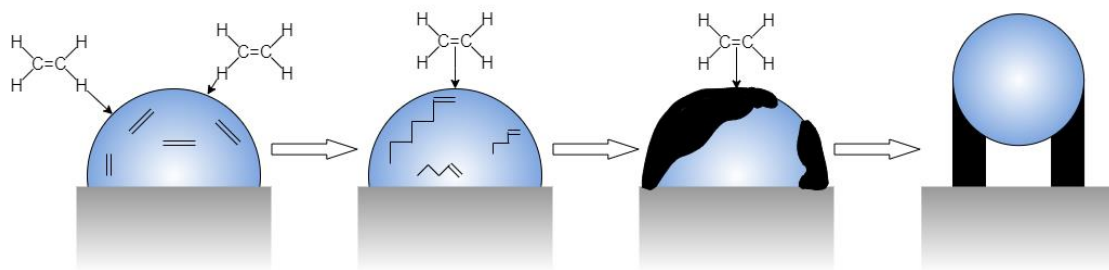


Рисунок 25 – Механизм формирования частицы каталитического кокса [95]

Таким образом, можно описать общий вид частицы каталитического кокса, которая согласно указанным источникам имеет следующую структуру. Ее внешний слой состоит из кокса, имеющего графитовую структуру. Внутри графитовой оболочки находится аморфный кокс. В верхней части расположена частица металла, оторванная от поверхности змеевика, которая в конце роста частицы кокса закрыта инкапсулирующим коксом. Структура частицы каталитического кокса приведена на рисунке 26, микрофотография подобной частицы – на рисунке 27.

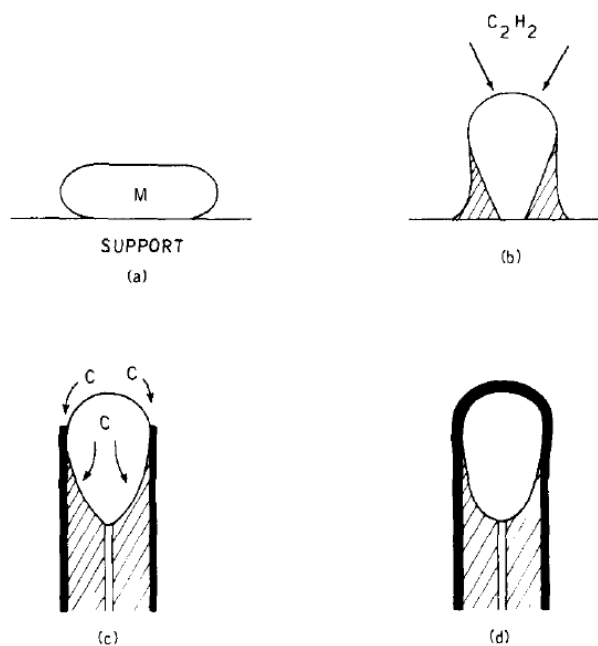


Рисунок 26 – Формирование частицы каталитического кокса [96]. Черная толстая линия обозначает графитовую оболочку, штриховка – аморфный кокс, без окрашивания – частица металла

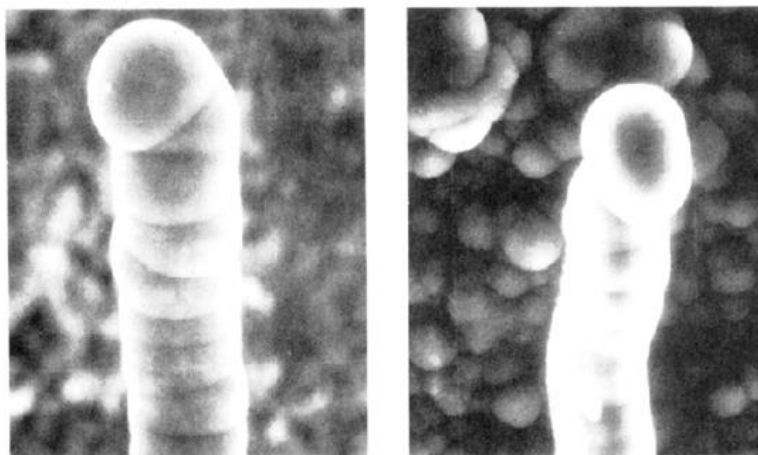


Рисунок 27 – Микрофотография частицы каталитического кокса [97]

3.5.2 Пиролитический кокс

Современным представлением о пиролитическом коксе является образование его в результате реакций поликонденсации коксогенных полиароматических веществ в реакционном потоке сырья [79, 90]. Коксогены, в свою очередь, образуются в результате реакций уплотнения, в которых участвуют олефины, главным образом – этилен как олефин с наибольшей концентрацией, и

ароматические углеводороды, в основном – бициклические [89]. В целом можно сказать, что весь процесс коксообразования является процессом укрупнения углеродных структур, в течение которого происходит значительный рост соотношения С/Н в молекуле [83].

В представленной модели к коксогенам отнесены коронен и цетрен. Кокс представлен соответствующим псевдокомпонентом с молярной массой 3812 г/моль. Содержание углерода и водорода в данном псевдокомпоненте согласуется с результатами анализа образцов кокса, приведенными в Приложении Е. Схема реакций процесса коксообразования приведена на рисунке 28.

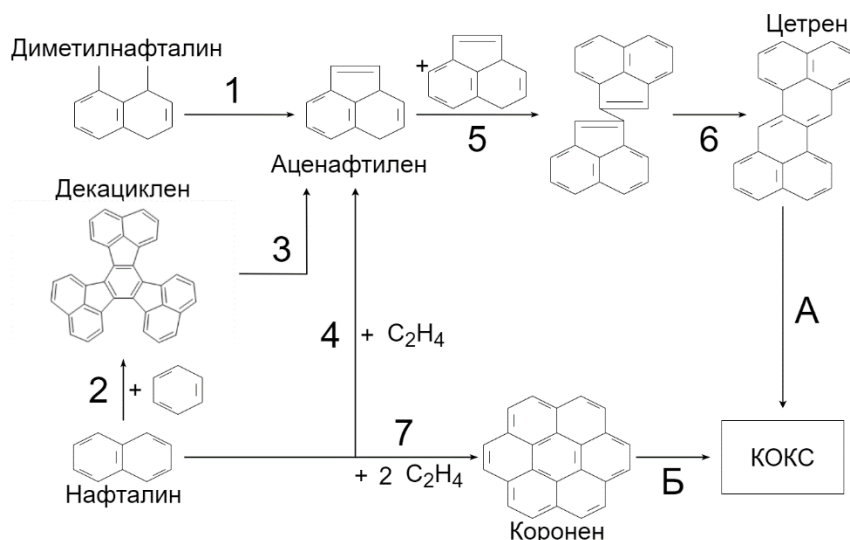


Рисунок 28 – Предполагаемая схема коксообразования

Для полиароматических коксогенных веществ обобщенное дифференциальное уравнение динамики концентрации имеет иной вид:

$$\frac{dC_{i,l,t}}{dt} \cdot u = \sum W_{i,j,l,t} - R_{s,l,t}, \quad (3.30)$$

где $R_{s,i,l,t}$ – скорость осаждения коксогена i в координате l в момент времени t к пристеночной области из реакционного потока, моль/(л·с), которая рассчитывается как [98]:

$$R_{s,l,t} = \frac{0.023}{(0.25 \cdot \pi)^{0.8}} \cdot \left(\frac{G_{l,t}^{0.8} \cdot \mu^{0.2} \cdot \omega_{\text{масс},i}}{d_{l,t}^{1.8} \cdot Sc^{\frac{2}{3}} \cdot M_{\text{CM}}} \right) \quad (3.31)$$

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, $M_{см}$ – молярная масса смеси, г/моль, μ – коэффициент внутреннего трения газа, Па · с.

Следовательно, явное выражение концентрации коксогенного компонента в текущей точке расчета имеет следующий вид:

$$C_{i,l,t} = \frac{\Delta l}{u} \cdot (\sum W_{i,j,l,t} - R_{s,l,t}) + C_{i,l-1,t} \quad (3.32)$$

Процесс коксообразования можно представить, как две последовательные стадии: осаждение коксогенов и химические реакции образования компонентов кокса. Однако, в условиях проведения пиролиза скорость реакций намного выше скорости осаждения, то есть, $W_{\text{коксообразование}} \gg R_s$. Таким образом, лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса пиролитического коксообразования, является осаждение.

Таким образом, количество моль кокса, образовавшегося в результате двух реакций за единицу времени в элементарном объеме змеевика, можно выразить как:

$$v_{\text{кокс корона}} = \frac{R_{s \text{ корона}}}{7} \cdot \Delta t \cdot \Delta l \quad (3.33)$$

$$v_{\text{кокс цетр}} = \frac{R_{s \text{ цетр}}}{6} \cdot \Delta t \cdot \Delta l \quad (3.34)$$

Из значений количества моль далее рассчитывается масса образовавшегося в элементарном объеме кокса

$$m_{\text{кокс}} = v_{\text{кокс корона}} \cdot M_{\text{кокс корона}} + v_{\text{кокс цетр}} \cdot M_{\text{кокс цетр}} \quad (3.35)$$

Объем отложившегося на стенке змеевика кокса:

$$V_{\text{кокс}} = \frac{m_{\text{кокс}}}{\rho_{\text{кокс}}} \quad (3.36)$$

Тогда его толщина рассчитывается как:

$$\delta = \frac{D}{2} - \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \frac{V_{\text{кокс}}}{\pi \cdot \Delta l}} \quad (3.37)$$

Значение толщины кокса в модели сохраняется в объекте элементарного объема змеевика, направление течения реакционного потока в котором горизонтальное – т.е., в соединительных коленах змеевика, поскольку согласно данным об эксплуатации печей пиролиза от нескольких нефтехимических

предприятий, отложение кокса в вертикальных секциях имеет случайный характер и пренебрежимо мало.

За счет этого моделируется накопление кокса, то есть, изменение его толщины с течением времени. Это, в свою очередь, обеспечивает нестационарность модели, поскольку на очередном шаге интегрирования по оси времени изменяется эффективное сечение каждого из элементарных объемов, вследствие чего изменяются термодинамические условия и растет гидравлическое сопротивление, что, соответственно, влияет на кинетическую составляющую модели, несмотря на то, что описание динамики концентраций является стационарным. Данное решение, несмотря на то, что является существенным упрощением в математическом описании процесса, позволяет значительно ускорить вычисления в программной реализации моделирующей системы, особенно – для малопроизводительных компьютеров.

3.6 Оценка адекватности модели

При проверке адекватности модели пиролиза бензиновой фракции для формирования входных данных о сырье процесса были использованы данные результата хроматографического анализа, показанные в Приложении А, бензиновой фракции, используемой в качестве сырья на одном из нефтехимических предприятий в России. Состав сырья приведен в Таблице 13.

Таблица 13 – Компонентный состав бензиновой фракции

Компонент	Содержание в сырье, % масс.
CH_4	$1,00 \cdot 10^{-3}$
C_2H_6	$1,10 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}-\text{CH}=\text{O}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$
C_3H_8	$4,58 \cdot 10^{-1}$
CH_3COH	$5,80 \cdot 10^{-2}$
C_4H_6	$1,00 \cdot 10^{-3}$
1- C_4H_8	$2,80 \cdot 10^{-2}$
2- C_4H_8	$1,24 \cdot 10^{-1}$
изо- C_4H_8	$2,80 \cdot 10^{-2}$

н-С ₄ H ₁₀	3,05
изо-С ₄ H ₁₀	$7,19 \cdot 10^{-1}$
цикло-С ₅ H ₆ (Циклопентадиен)	1,73
1,3-С ₅ H ₈	$4,90 \cdot 10^{-2}$
1-С ₅ H ₁₀	$2,58 \cdot 10^{-1}$
2-С ₅ H ₁₀	$2,40 \cdot 10^{-1}$
изо-С ₅ H ₁₀	$7,25 \cdot 10^{-1}$
н-С ₅ H ₁₂	$1,97 \cdot 10^1$
изо-С ₅ H ₁₂	$1,07 \cdot 10^1$
С ₆ H ₆	$5,06 \cdot 10^{-1}$
цикло-С ₆ H ₈	1,51
цикло-С ₆ H ₈ (Метилциклопентадиен)	1,51
цикло-С ₆ H ₁₀	1,51
1-С ₆ H ₁₂	$3,00 \cdot 10^{-3}$
2-С ₆ H ₁₂	$1,00 \cdot 10^{-3}$
изо-С ₆ H ₁₂	$3,00 \cdot 10^{-3}$
цикло-С ₆ H ₁₂	2,92
н-С ₆ H ₁₄	8,47
2-С ₆ H ₁₄	5,66
3-С ₆ H ₁₄	3,93
С ₇ H ₈	1,05
цикло-С ₇ H ₁₀ (Метилциклогексадиен)	1,87
цикло-С ₇ H ₁₂ (Метилциклогексен)	1,87
1-С ₇ H ₁₄	$1,00 \cdot 10^{-3}$
3-С ₇ H ₁₄	$1,00 \cdot 10^{-3}$
цикло-С ₇ H ₁₄ (Метилциклогексан)	4,82
н-С ₇ H ₁₆	4,40
2-С ₇ H ₁₆	2,48
3-С ₇ H ₁₆	1,96
3,3-С ₇ H ₁₆	$5,22 \cdot 10^{-1}$
С ₈ H ₁₀	1,27
1-С ₈ H ₁₆	$6,58 \cdot 10^{-1}$
цикло-С ₈ H ₁₆ (Диметилциклогексан)	4,12
н-С ₈ H ₁₈	6,18
С ₉ H ₈ (Инден)	$1,02 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы 13

C_9H_{10} (Индан)	$6,00 \cdot 10^{-3}$
C_9H_{10} (α -Метилстирол)	$1,02 \cdot 10^{-1}$
1- C_9H_{18}	$5,55 \cdot 10^{-1}$
н- C_9H_{20}	3,00
$C_{10}H_8$ (Нафталин)	$3,50 \cdot 10^{-2}$
$C_{10}H_{10}$ (Диалин)	$3,50 \cdot 10^{-2}$
$C_{10}H_{18}$ (Декалин)	$5,66 \cdot 10^{-1}$
н- $C_{10}H_{20}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$
изо- $C_{10}H_{20}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$
н- $C_{10}H_{22}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$
$C_{11}H_{10}$ (Метилнафталин)	$5,00 \cdot 10^{-2}$
н- $C_{11}H_{24}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$
$C_{12}H_{12}$ (Диметилнафталин)	$3,40 \cdot 10^{-2}$
$C_{12}H_{14}$ (Тетралин)	$9,00 \cdot 10^{-3}$
н- $C_{13}H_{28}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$

Необходимо отметить, что номенклатура компонентов в хроматограмме несколько шире, поэтому значения массовых долей компонентов со схожим строением, содержание которых в сырье при этом низко, были суммированы.

Входные значения расходов сырья и пара, температуры и давления сырья на входе в радиантную секцию печи были получены с действующей установки пиролиза бензиновой фракции того же нефтехимического предприятия. Полученный набор данных включает в себя примерно 2500 точек, соответствующих измерениям в разные моменты времени в течение года. В качестве иллюстрации в Таблице 14 приведены значения расходов, температуры и давления на начало нескольких межрегенерационных циклов.

Таблица 14 – Значения расходов, температуры и давления на входе в змеевик пиролиза

№	Расход сырья, кг/ч	Расход пара, кг/ч	Давление, МПа	Температура, °С
1	4292	2561	$4,1 \cdot 10^{-1}$	780
2	4560	2550	$4,3 \cdot 10^{-1}$	778
3	4486	2435	$4,1 \cdot 10^{-1}$	781
4	4309	2559	$4,2 \cdot 10^{-1}$	779
5	4225	2844	$4,1 \cdot 10^{-1}$	780

Согласно материальному балансу, приведенному в техническом регламенте установки производства олефинов данного предприятия, выходящий из печей пиролиза бензина пирогаз имеет состав, указанный в таблице 15.

Таблица 15 – Проектный состав пирогаза, выходящего из печей пиролиза бензиновой фракции

Компоненты	Содержание, % масс.
Метан-водородная фракция	16,6
Этилен	31,1
Пропилен	14,6
Бутан-бутиленовая фракция	8,5
Пироконденсат (фр. C5+)	12,3
Ароматические УВ	16,6
Кислородосодержащие вещества	0,3

Тем не менее, следует отметить, что, согласно листу контроля производства и управления технологическим процессом, содержание компонентов в пирогазе не нормируется, поэтому проблематично указать точный компонентный состав пирогаза в конкретные моменты времени.

При этом, в литературе приводятся разные выходы для основных продуктов пиролиза бензиновой фракции [99-104]. В целом, можно выделить диапазоны выходов, которые приведены в Таблице 16.

Таблица 16 – Диапазоны возможных выходов продуктов пиролиза

Компоненты	Содержание, % масс.
Метан-водородная фракция	18,0 ÷ 23,0
Этилен	25,5 ÷ 32,5
Пропилен	12,0 ÷ 20,5
Пропан	0,5 ÷ 0,7
Бутан-бутиленовая фракция	7,0 ÷ 15,5
Пироконденсат (фр. C5+)	8,3 ÷ 14,6
Ароматические УВ	6,0 ÷ 13,0
Кислородосодержащие вещества	Нет данных

Данные о температуре и давлении пирогаза на выходе из змеевика печи были получены с упомянутой выше установки. Данные значения, соответствующие значениям, приведенным в Таблице 14, приведены в Таблице 17.

Таблица 17 – Значения температуры и давления пирогаза

№	Давление, МПа	Температура, °C
1	$9,0 \cdot 10^{-2}$	837
2	$9,0 \cdot 10^{-2}$	830
3	$8,0 \cdot 10^{-2}$	835
4	$8,0 \cdot 10^{-2}$	836
5	$8,0 \cdot 10^{-2}$	838

Для проверки адекватности модели было проведено сравнение полученных с помощью модели расчетных составов пирогаза с экспериментальными данными выходов продуктов. Результаты для указанных ранее 5 точек представлены в Таблице 18.

Таблица 18 – 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

Продолжение таблицы 18

Компоненты	Экспериментальное значение концентрации, % масс.	Номер расчета	Расчетное значение концентрации, % масс.	Относительная погрешность, %
Метан-водородная фракция	16,6	4	17,54	5,66
		5	16,54	0,36
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
Пироконденсат	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
Кислородосодержащие 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

Также для проверки адекватности было проведено сравнение с экспериментальными данными полученных результатов расчета выходных температуры и давления для потока пирогаза. Результаты для тех же 5 точек приведены в Таблице 19.

Таблица 19 – Сравнение значений температуры и давления потока

№	Параметры	Экспериментальные значения	Расчетные значения	Относительная 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

Проверка модели на адекватность также проводилась путем расчета критерия Фишера для совокупности всех 2500 точек:

$$F = \frac{S_{\text{расч}}^2}{S_{\text{эксп}}^2} < F_{\text{табл}}(\alpha, f_1, f_2)$$

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}$$

Таким образом, для уровня значимости $\alpha=0,05$ табличное значение F-критерия составляет 1 для всех сравниваемых параметров.

Для давления пирогаза на выходе из змеевика:

$$F = 7901,46 > 1$$

Для температуры пирогаза на выходе из змеевика:

$$F = 5,39 > 1$$

Для концентрации этилена в пирогазе на выходе из змеевика:

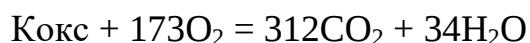
$$F = 134,67 < 1$$

Для концентрации пропилена в пирогазе на выходе из змеевика:

$$F = 60,78 > 1$$

Значения рассчитанных критериев для ключевых параметров больше табличных, что подтверждает адекватность модели.

Также была проведена оценка адекватности с помощью расчетов количества накопившегося кокса через количество технического воздуха, который был направлен в печь в процессе регенерации змеевика печи. В основе данной оценки лежит реакция горения кокса:



Согласно показаниям датчиков, расход подаваемого технического воздуха варьировался в течение всего процесса выжига кокса, как показано в Таблице 20.

Таблица 20 – Расход технического 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

В подаваемом техническом воздухе, согласно технической документации установки, содержится 1,5% масс. кислорода. То есть, из всей массы поданного технического воздуха кислород составляет 124,5 кг, что соответствует 3890,625 моль. Согласно стехиометрии представленной выше общей реакции, было выжжено 22,5 моль кокса, что, в свою очередь, соответствует 85,77 кг кокса.

Поскольку змеевик состоит из секций разного диаметра, то сложно оценить распределение толщины слоя кокса. Поэтому сравнение было проведено по массе накопленного кокса. По результатам расчетов общая масса кокса, накопленная в течение 40 дней межрегенерационного цикла, составила 80,96 кг. Таким образом, погрешность расчетов накопления кокса составляет 5,61 %.

Таким образом, на основании того, что погрешность расчета для ключевых компонентов, в первую очередь – этилена и пропилена, второстепенно – для МВФ и ароматических соединений, не превышает 10%, можно сказать, что кинетическая составляющая модели является адекватной. Уровень 10% был принят в данном

случае поскольку погрешность хроматографического анализа имеет в среднем данное значение.

Также можно сделать заключение об адекватности термодинамической и гидравлической составляющих на основании того, что результаты погрешностей для 5 точек не превышают 5%.

Модель коксообразования и накопления также дает погрешность, не превышающую 10%.

Выводы по главе 3

1. Предложенная формализованная схема химических превращений углеводородного сырья в процессе пиролиза бензиновой фракции содержит группы компонентов, объединенных на основе близости их физических параметров, химических свойств, строения и, следовательно - реакционной способности, а также термодинамических свойств. Данная схема превращений является результатом экспериментального определения наличия индивидуальных компонентов, анализа технической документации и литературных источников для определения группового состава, механизма протекания химических реакций под действием высоких температур для определения продуктов реакций и процесса в целом, а также оценки возможности протекания каждой реакции с точки зрения термодинамики.

2. Установлены кинетические закономерности протекания процесса пиролиза бензиновой фракции, выраженные константами скоростей химических реакций. При этом кинетическая модель составлена с учетом нестационарности процесса путем учета уменьшения сечения змеевика вследствие накопления кокса и связанного с этим изменения термобарических параметров. Таким образом, значение толщины слоя кокса связывает между собой описание химических процессов, изменение давления реакционного потока, а также его температуры, внося элемент нестационарности.

3. Установлено, что существует два типа кокса в зависимости от механизма образования: каталитический и пиролитический. Первый тип образуется в результате адсорбции коксогенных веществ активными центрами переходных металлов на поверхности внутренней стенки змеевика. При этом протекает два параллельных конкурирующих процесса: во-первых, это диффузия углерода сквозь частицу металла, в результате чего та отрывается от поверхности змеевика вследствие роста углеродной нити под ней, во-вторых, это покрытие коксом частицы – рост нити прекращается при полном покрытии коксом металла. Пиролитический кокс образуется в результате двух последовательных стадий. Первой стадией является осаждение полиароматических коксогенных структур к пристеночной области змеевика. На второй стадии происходят химические превращения коксогенов в сам кокс. При этом, первая стадия является медленной, соответственно, она определяет скорость всего процесса.

4. Полученная математическая модель процесса пиролиза бензиновой фракции достаточно адекватно описывает реальный промышленный процесс. Абсолютная погрешность расчета концентрации индивидуальных компонентов не превышает 10 %. Данный уровень погрешности обусловлен тем, что погрешность хроматографического анализа составляет 10 %.

4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЦИКЛА РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

В процессе пиролиза сырья на внутренних поверхностях змеевика откладывается слой кокса, что приводит к потере целевых компонентов. Закоксование приводит к снижению производительности печи и ускоряет науглероживание и износ змеевиков и, в конечном итоге, снижает срок их службы.

Поэтому на производстве печи пиролиза вынуждены периодически останавливать и проводить паровоздушный выжиг кокса из змеевиков при достижении одного из следующих условий:

- повышение температуры после ЗИА до 450 °С;
 - повышение давления перед ЗИА до 0,23 МПа;
 - повышение давления сырья по потокам на входе в печь до 0,75 МПа;
 - при температуре стенки труб радиантного змеевика превышающей 1057 °С
- данный параметр измеряется пирометром

Согласно набору данных, полученных с одного из нефтехимических производств, в среднем один межрегенерационный цикл длится примерно 40 дней. При этом, в течение рассматриваемого периода не происходило остановок по причине достижения давлением на входе в змеевик пиролиза критического значения или же по причине достижения критического давления перед ЗИА. Также за наблюдаемый период не происходило остановок установки вследствие повышения температуры после ЗИА.

Таким образом, при оценке прогнозов длительности межрегенерационного цикла был применен следующий подход. В указанной выгрузке данных давление пирогаза на выходе из печи пиролиза поддерживается в узком диапазоне $0,08 \div 0,1$ МПа. Соответственно, так как при росте слоя кокса возрастает общее гидравлическое сопротивление змеевика, то давление на выходе будет снижаться – то есть, для поддержания постоянного значения необходимо увеличивать давление сырья. Следовательно, для оценки прогноза моделью отслеживалось изменение

рассчитываемого значения давления на выходе из змеевика. При отклонении от заданного диапазона значение давления на входе в змеевик соответственно повышается. В момент, когда входное давление достигает 0,75 МПа, считается, что модель прошла межрегенерационный цикл.

Результаты прогнозирования межрегенерационного цикла представлены в Таблице 21.

Таблица 21 – Значения давления на входе и выходе змеевика пиролиза в течение межрегенерационного цикла

Количество прошедших дней цикла	Давление на входе в змеевик, МПа	Давление на выходе из змеевика, МПа
1	$4,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$
2	$4,02 \cdot 10^{-1}$	$0,99 \cdot 10^{-1}$
3	$4,06 \cdot 10^{-1}$	$0,99 \cdot 10^{-1}$
4	$4,10 \cdot 10^{-1}$	$0,99 \cdot 10^{-1}$
5	$4,13 \cdot 10^{-1}$	$0,99 \cdot 10^{-1}$
6	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$0,98 \cdot 10^{-1}$
7	$4,19 \cdot 10^{-1}$	$0,98 \cdot 10^{-1}$
8	$4,22 \cdot 10^{-1}$	$0,98 \cdot 10^{-1}$
9	$4,24 \cdot 10^{-1}$	$0,97 \cdot 10^{-1}$
10	$4,26 \cdot 10^{-1}$	$0,97 \cdot 10^{-1}$
20	$4,54 \cdot 10^{-1}$	$0,95 \cdot 10^{-1}$
30	$5,30 \cdot 10^{-1}$	$0,93 \cdot 10^{-1}$
40	$7,50 \cdot 10^{-1}$	$0,90 \cdot 10^{-1}$

Были определены зависимости длительности цикла работы установки от состава сырья и режимных параметров, изменяющихся во времени.

Пределами применимости модели по давлению сырья на входе в печь пиролиза являются значения, указанные в технологическом регламенте рассматриваемой установки пиролиза: от 0,3 МПа до 0,7 МПа. Давление сырья на входе в змеевик пиролиза варьировалось в данном диапазоне. Однако 0,75 МПа является критическим значением, поэтому был оставлен запас 0,05 МПа для верхнего предела, так как точность датчиков давления составляет 0,01 МПа. Зависимость количества дней в цикле от значения давления на входе приведена в Таблице 22.

Таблица 22 - Зависимость продолжительности межрегенерационного цикла от значения давления сырья

Давление, МПа	Количество дней в цикле
0,30	48
0,40	40
0,50	25
0,60	20
0,70	14

Таким образом, при увеличении давления сырья снижается длительность межрегенерационного цикла.

Снижение межрегенерационного цикла может быть вызвано ростом парциального давления всех углеводородных компонентов, за счет чего возрастает скорость всех химических процессов, в том числе – побочных, то есть, растет количество кокса, образующегося в единицу времени. Однако, изменение давления оказывает и соответствующее влияние на выходы целевой продукции – результаты приведены в Таблице 23.

Таблица 23 – Зависимость выходов целевой продукции при изменении давления

Давление, МПа	Этилен, % масс.	Пропилен, % масс.
0,30	30,29	13,85
0,40	31,05	14,10
0,50	31,82	14,36
0,60	36,05	16,01
0,70	40,28	17,86

Пределами применимости модели по температуре являются значения, указанные в технологическом регламенте рассматриваемой установки пиролиза: от 780°C до 850°C. В данном случае рассматривался весь диапазон значений, поскольку температурные ограничения на процесс относятся к работе ЗИА или к внешним условиям змеевика. Зависимость количества дней в межрегенерационном цикле от значения температуры реакционного потока приведена в Таблице 24.

Таблица 24 – Зависимость продолжительности межрегенерационного цикла от температуры паросырьевой смеси

Температура, °С	Количество дней в цикле
780	40
790	26
800	22
810	14
820	10
830	8
840	6
850	5

Таким образом, при увеличении температуры потока снижается длительность межрегенерационного цикла. Сокращение межрегенерационного цикла может быть вызвано тем, что в целом ускоряются процессы термодеструкции, в том числе – побочные, поскольку коксообразование связано со снижением отношения Н/С, то есть, разрывом связей С-Н. Соответствующие выходы целевых продуктов в зависимости от температуры процесса приведены в Таблице 25.

Таблица 25 – Зависимость выходов целевой продукции при изменении температуры паросырьевой смеси

Температура, °С	Этилен, % масс.	Пропилен, % масс.
780	31,05	14,10
790	31,90	15,03
800	32,00	15,40
810	33,60	16,05
820	36,10	17,50
830	41,05	19,80
840	51,40	23,10
850	59,84	30,40

Пределами варьирования расхода сырья является диапазон от 3500 до 5000 кг/ч. Зависимость количества дней в межрегенерационном цикле от значения данного параметра приведена в Таблице 26.

Таблица 26 – Зависимость продолжительности межрегенерационного цикла от расхода сырья

Расход сырья, кг/ч	Количество дней в цикле
3500	32
4000	39
4500	40
5000	43

Таким образом, при увеличении расхода сырья возрастает длительность межрегенерационного цикла. Возможное объяснение увеличение длины межрегенерационного цикла заключается в том, что при повышении расхода сырья снижается время контакта процесса. Таким образом, все процессы – как целевые, так и побочные, не успевают пройти в полной мере, то есть, снижается количество отлагающегося кокса. Соответствующие выходы целевых продуктов в зависимости от расхода сырья приведены в Таблице 27.

Таблица 27 – Зависимость выходов целевой продукции от расхода сырья

Расход сырья, кг/ч	Этилен, % масс.	Пропилен, % масс.
3500	48,34	28,97
4000	34,00	15,48
4500	29,27	13,49
5000	15,85	7,05

Пределами применимости по отношению массового расхода сырья к массовому расходу пара являются значения от 1/1 до 2/1 согласно технологическому регламенту. Данный параметр варьировался таким образом, чтобы линейная скорость паросырьевого потока на входе в змеевик радиантной секции была постоянной. Зависимость количества дней в межрегенерационном цикле от значения данного параметра приведена в Таблице 28.

Таблица 28 – Зависимость продолжительности межрегенерационного цикла от отношения расхода сырья к расходу пара

Соотношение расходов	Количество дней в цикле
1/1	46
1,25/1	43

Соотношение расходов	Количество дней в цикле
1,5/1	40
1,75/1	39
2/1	33

Таким образом, при увеличении соотношения расхода сырья к расходу пара снижается длительность межрегенерационного цикла. Сокращение межрегенерационного цикла может быть объяснено тем, что уменьшается парциальное давление пара, то есть, растут парциальные давления компонентов: возрастают скорости всех реакций углеводородов в том числе – коксообразования. Соответствующие выходы целевых продуктов в зависимости от расхода сырья приведены в Таблице 29.

Таблица 29 – Зависимость выходов целевой продукции при изменении соотношения расходов сырья и пара

Температура, °C	Этилен, % масс.	Пропилен, % масс.
1/1	26,29	12,03
1,25/1	28,53	12,97
1,5/1	31,05	14,1
1,75/1	32,49	15,3
2/1	36,39	16,27

Последним параметром, который подвергся варьированию – состав сырья. При этом изменялось соотношение суммы массовых долей изомеров пентана к сумме долей изомеров гексана как компонентов с наибольшим содержанием, то есть, компонентов изменение содержания которых окажет наибольшее влияние на процесс. Зависимость длительности межрегенерационного цикла от значения данного параметра приведена в Таблице 30.

Таблица 30 – Зависимость продолжительности межрегенерационного цикла от соотношения доли пентана к гексану

Соотношение компонентов	Количество дней в цикле
1/2	30
1/1,5	33
1/1	39
1,5/1	40
2/1	43

Рост продолжительности межрегенерационного цикла при увеличении доли алканов C_5H_{12} может быть объяснен тем, что изомеры C_6H_{14} являются прекурсорами ароматических соединений, которые образуются в результате реакций дегидроциклизации, и, соответственно, при росте концентраций изомеров гексана растут скорости образования ароматических соединений. В свою очередь, это вызывает увеличение скорости образования полиароматических соединений и, в конечном итоге – кокса.

Исходя из полученных в ходе прогностических расчетов данных, можно построить следующую зависимость длительности межрегенерационного цикла от скорости накопления кокса, представленную на рисунке 29.

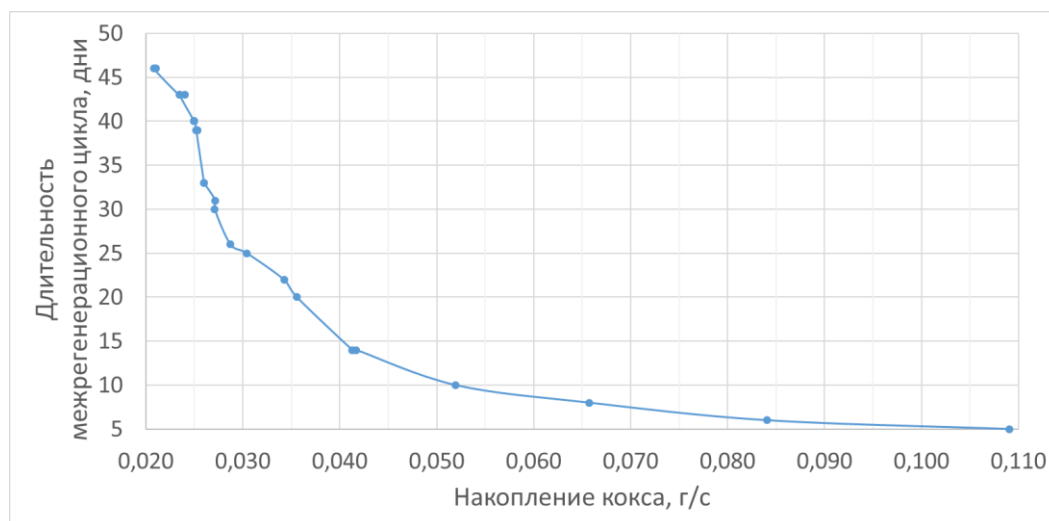


Рисунок 29 – Корреляция между скоростью накопления кокса и длительностью работы печи пиролиза

Таким образом, наиболее значительное снижение длительности межрегенерационного цикла наблюдается на промежутке между 0,02 и 0,03 г/с – то есть, при увеличении скорости накопления на 50% длительность цикла сократится почти в 2 раза. В дальнейшем сокращение длительности цикла при росте скорости накопления кокса на 0,001 г/с сокращается, однако длительность цикла в 30 дней, в отдельных случаях – 25 и ниже, уже не является приемлемой как с точки зрения рентабельности, так и эксплуатации производственных фондов. Для дальнейшей оптимизации в данных условиях остается только путь поддержания текущей скорости роста слоя кокса или же ее уменьшения с целью увеличения длительности межрегенерационного цикла.

Выводы по главе 4

1. Установлены зависимости продолжительности длительности межрегенерационного цикла в зависимости от рабочих параметров процесса. Наиболее значительное снижение длительности происходит при увеличении температуры. Снижение давления, наоборот, увеличивает продолжительность цикла.

2. При анализе результатов прогнозирования длительности при разных условиях была выведена зависимость продолжительности межрегенерационного цикла от скорости накопления кокса. Установлено, что длительность цикла находится в нелинейной зависимости от накопления, но при увеличении скорости с 0,02 до 0,04 г/с происходит резкое снижение длительности – с 45÷48 дней до 12÷15, тогда как при более высоких значениях накопления, от 0,04 до 0,11 г/с, происходит снижение с 10÷12 до 5÷6 дней.

5. РАЗРАБОТКА ПРАКТИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА

5.1 Зависимости выходов целевой продукции и скорости накопления кокса от основных технологических параметров

С помощью псевдостационарной математической модели процесса пиролиза бензиновой фракции, были выведены представленные далее зависимости скорости накопления кокса на внутренней поверхности змеевика и выходов целевой продукции от изменения режима работы установки и состава сырья.

5.1.1 Динамика выходов и накопления в зависимости от температуры процесса

Была выведена зависимость скорости накопления кокса от температуры паросырьевой смеси на входе в змеевик радиантной секции. График данной зависимости представлен на рисунке 30.

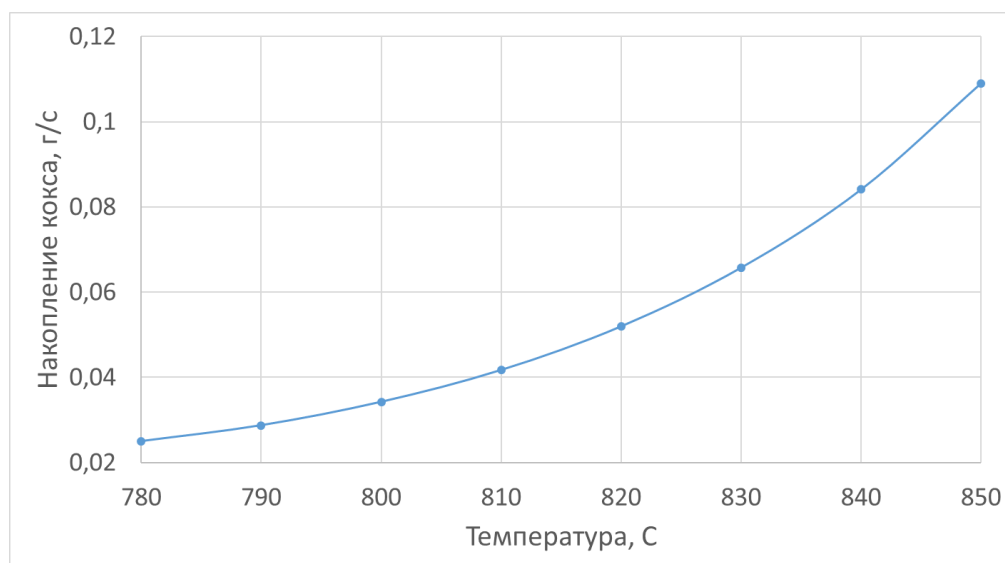


Рисунок 30 – Зависимость скорости накопления кокса от температуры
сырья

Анализ был проведен для температур паросырьевой смеси от 780 до 850°C, поскольку данный диапазон значений указан в технической документации как допустимый режим работы. Таким образом, при минимальной допустимой температуре за единицу времени в змеевике образуется 0,025 г кокса, тогда как при максимальной температуре данное значение составляет 0,11 г/с. То есть, при повышении температуры паросырьевой смеси на каждые 10°C скорость накопления кокса вырастает примерно в 1,2-1,25 раз на всем диапазоне допустимых значений.

На рисунке 31 представлены зависимости выходов этилена и пропилена от температуры паросырьевой смеси для начала и конца межрегенерационного цикла.

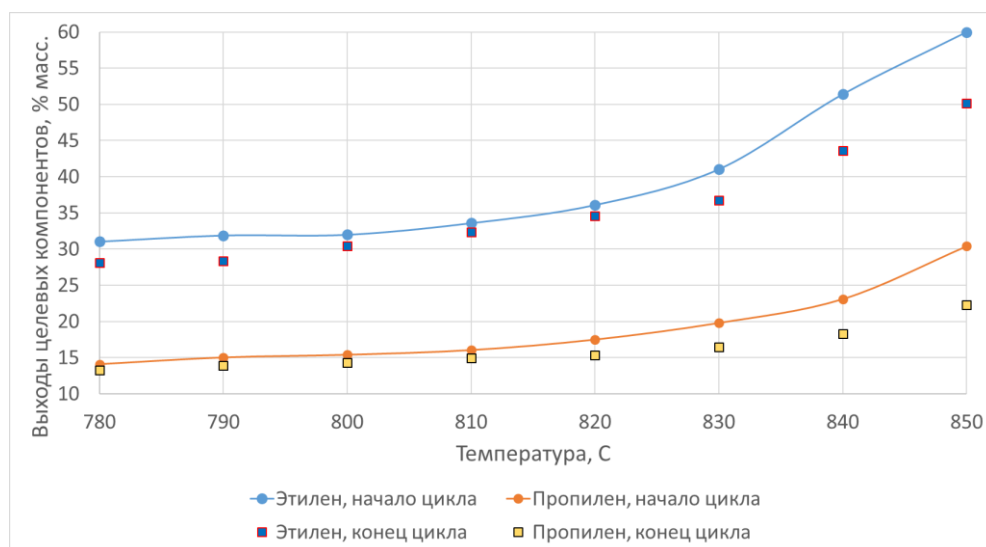


Рисунок 31 – Зависимость выходов этилена и пропилена от температуры паросырьевой смеси

На основании результатов расчетов можно заключить, что наибольшее снижение выхода целевых продуктов в течение межрегенерационного цикла наблюдается при максимальной температуре – 850°C. При увеличении температуры с 780 до 810°C происходит сокращение разницы между выходами этилена в начале и конце цикла с 2,5 % масс. до 1,0% масс. При дальнейшем увеличении разницы уже увеличивается до 10,0% масс. Для пропилена разницы выходов между началом и концом цикла увеличивается на всем диапазоне температур и достигает 7,5 % масс. при 850°C.

На рисунке 32 приведен рост выходов этилена и пропилена относительно исходного значения 780°C.

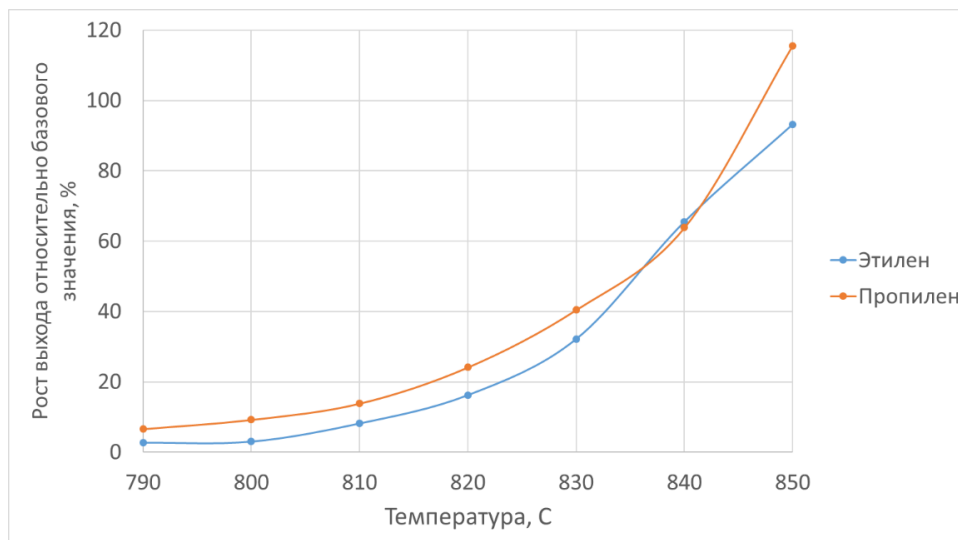


Рисунок 32 – Относительный рост выходов целевых продуктов при изменении температуры

Максимального увеличения выхода этилена можно добиться при максимальной температуре, при которой, однако, длительность межрегенерационного цикла составляет 5-6 дней. Можно сказать, что повышение только температуры целом не имеет практического смысла, поскольку уже при 790°C происходит сокращение межрегенерационного цикла в 1,5 раза, и данное значение возрастает при дальнейшем увеличении температуры, как показано выше, в таблице 24, тогда как выход этилена повышается на 2,7 %, пропилена – на 6,6 %. При увеличении температуры с 790 до 820°C выходы олефинов увеличиваются менее, чем на 25% при значительном сокращении межрегенерационного цикла – в 4 раза. При увеличении температуры до 840°C выходы олефинов увеличиваются менее, чем на 70% при сокращении межрегенерационного цикла в 6 раз. При максимальной температуре выход этилена увеличивается на 93 %, пропилена – 117 %, но межрегенерационный цикл сокращается в 8 раз.

Таким образом, повышение температуры паросырьевой смеси нецелесообразно, поскольку увеличение выхода целевой продукции не соразмерно сокращению длительности межрегенерационного цикла. Помимо этого,

интенсификация процесса коксообразования с учетом повышения температуры в радиантной камере может привести к росту числа аварийных ситуаций, и, соответственно, более быстрому износу змеевика.

5.1.2 Динамика выходов и накопления в зависимости от давления процесса

Также была выведена зависимость скорости накопления кокса от давления паросырьевой смеси на входе в печь пиролиза бензиновой фракции. График данной зависимости представлен на рисунке 33.

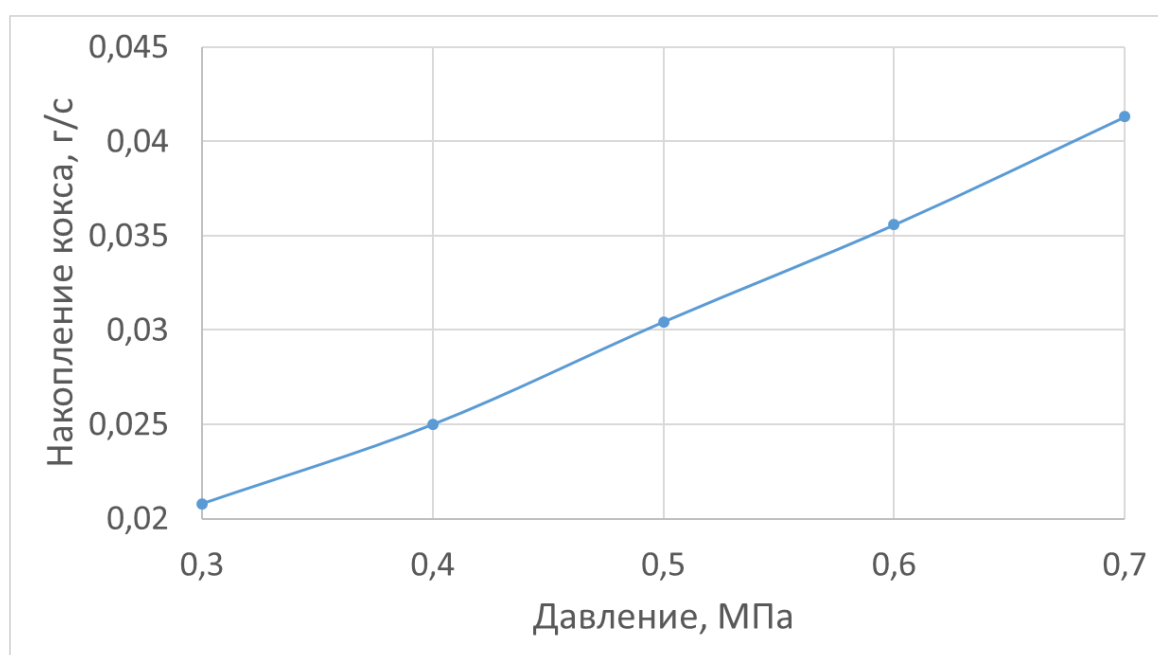


Рисунок 33 – Зависимость скорости накопления кокса от давления сырья

Анализ был проведен для значений давления сырья от 0,3 до 0,7 МПа, поскольку данный диапазон значений указан в регламенте установки в качестве допустимого. Таким образом, при повышении давления сырья с минимального допустимого значения до максимального количество образующегося за единицу времени кокса в змеевике возрастает в 2 раза. При этом скорость накопления растет линейно с 0,02 г/с до 0,041 г/с. То есть, при повышении давления на каждые 0,1 МПа скорость накопления кокса вырастает примерно в $1,16 \div 1,20$ раз на всем диапазоне допустимых значений.

На рисунке 34 представлена зависимость выходов этилена и пропилена от давления сырья на входе в змеевик на начало межрегенерационного цикла, а также в его конце.

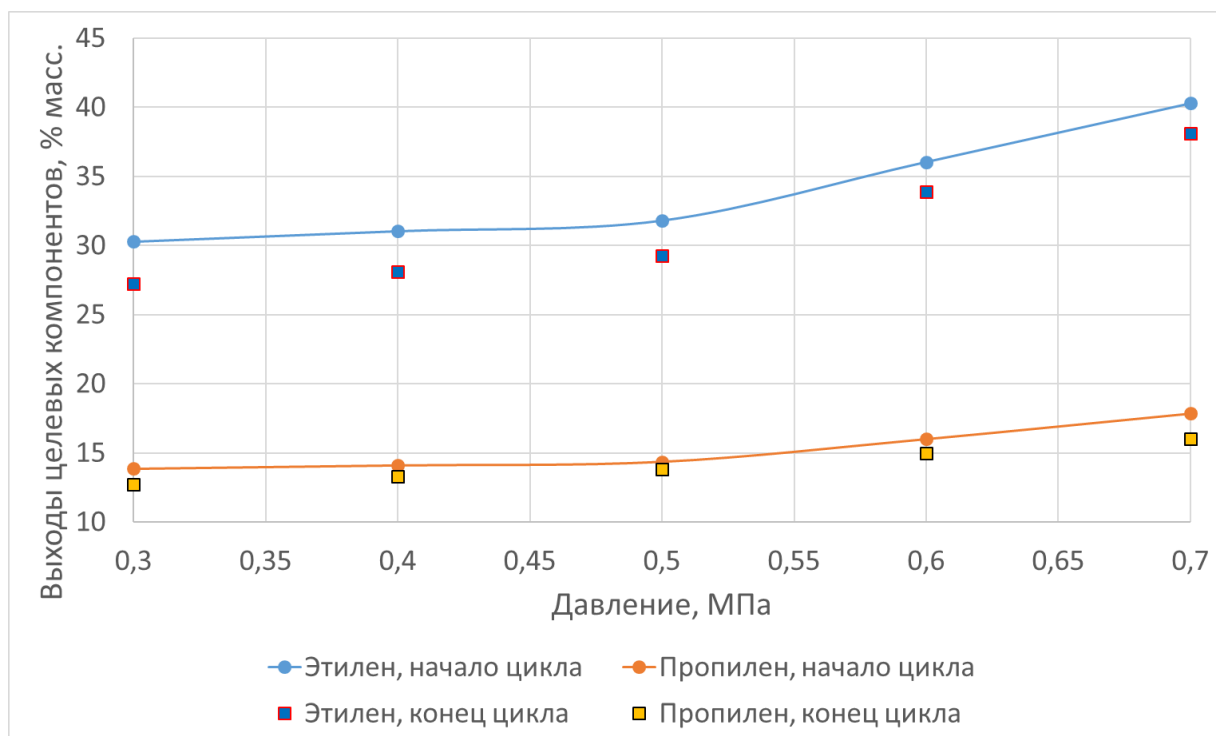


Рисунок 34 – Зависимость выходов этилена и пропилена от давления

На основании результатов расчетов можно заключить, что на всем диапазоне варьирования давления снижение выходов олефинов в течение межрегенерационного цикла почти не изменяется – выход этилена снижается на 8-9 % и на 7-8 % у пропилена. Кроме 0,7 МПа, где наблюдается снижение выхода пропилена к концу межрегенерационного цикла на 11 %. Максимальные значения выходов целевых олефинов достигаются при максимальном значении 0,7 МПа. Выход этилена при увеличении давления с 0,3 до 0,7 МПа увеличивается на 10 % масс. и составляет, таким образом, 40,28 % масс. Выход пропилена увеличивается на 4 % масс. – до 17,86 % масс.

На рисунке 35 приведено изменение выходов этилена и пропилена относительно исходного значения 0,4 МПа.

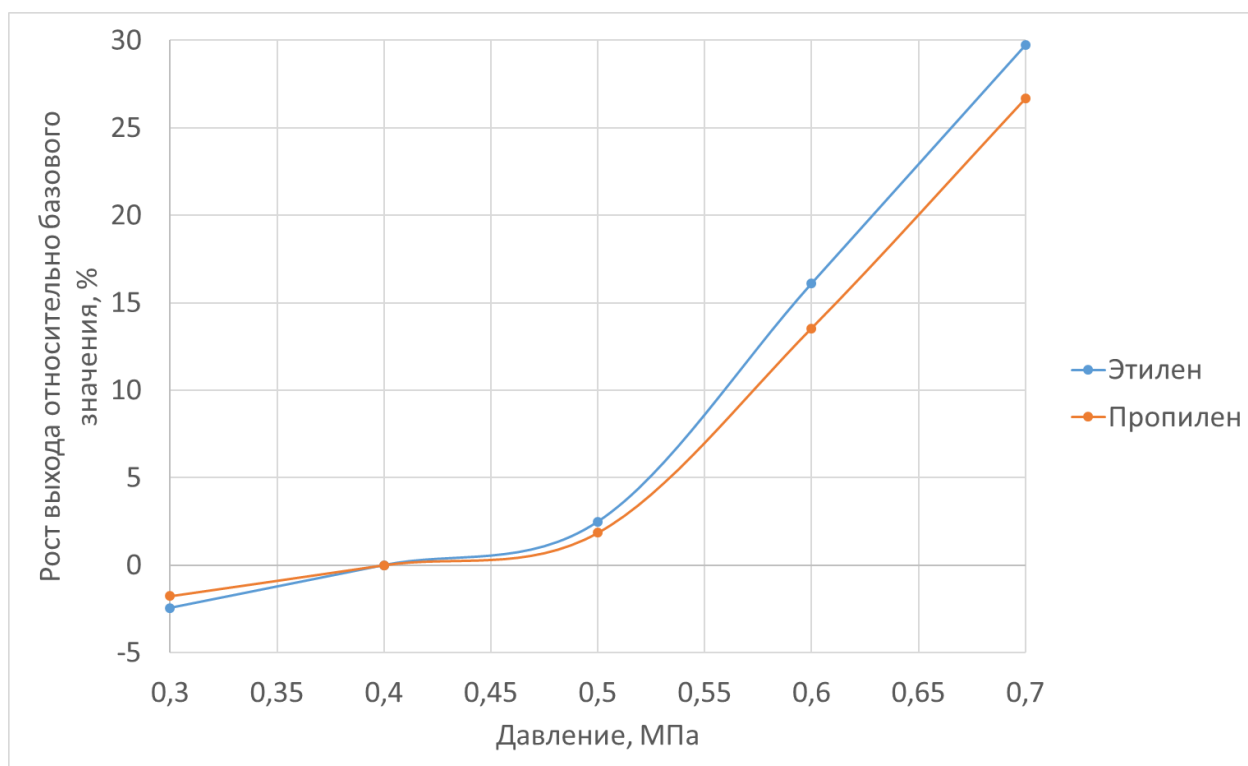


Рисунок 35 – Относительное изменение выходов целевых продуктов при варьировании давления

Максимального роста выходов этилена и пропилена можно добиться при максимальном значении давления, при котором, однако, длительность межрегенерационного цикла сокращается до 14 дней. Повышение давления относительно исходного значения, 0,4 МПа, отрицательно сказывается на эффективности процесса, так как выходы целевых продуктов возрастают на 30 % для этилена и на 26 % для пропилена только при максимальном значении давления, тогда как уже при 0,5 МПа длительность межрегенерационного цикла сокращается в 1,5 раза. Снижение давления до 0,3 МПа, напротив, приводит к снижению выходов этилена и пропилена на 2,5 и 1,8 % соответственно, тогда как межрегенерационный цикл увеличивается на 15% – до 46 дней.

Таким образом, можно сказать, что повышение давления паросырьевой смеси на входе в печь пиролиза является нецелесообразным, поскольку, как и в случае повышения температуры, увеличение выходов целевых олефинов не соразмерно сокращению длительности межрегенерационного цикла. При снижении давления,

однако, происходит снижение выходов олефинов, однако снижение является незначительным, на уровне погрешности, тогда как рост длительности межрегенерационного цикла кратно выше. Помимо этого, снижение давления сырья означает снижение оборотов сырьевого насоса печи, что, в свою очередь, означает уменьшение эксплуатационных расходов на данном узле.

5.1.3 Динамика выходов и накопления в зависимости от расхода углеводородного сырья

Также была исследована зависимость скорости накопления кокса от расхода бензиновой фракции, подаваемой в печь пиролиза бензиновой фракции. График данной зависимости представлен на рисунке 36.

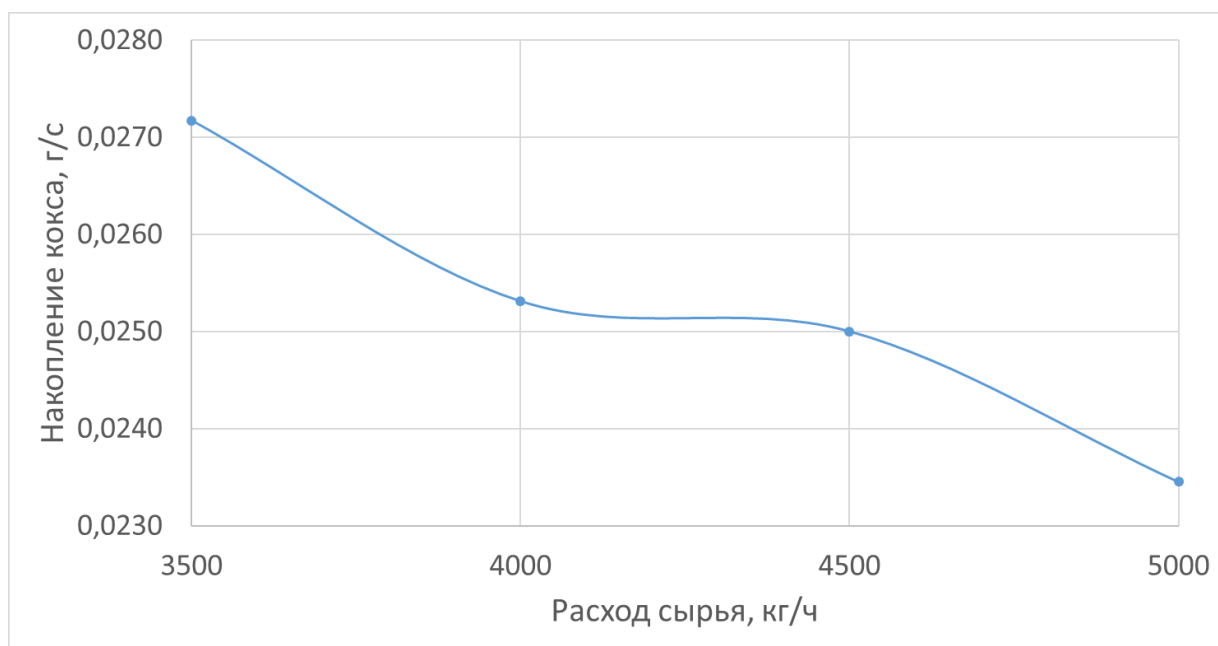


Рисунок 36 – Зависимость скорости накопления кокса от расхода бензиновой фракции

Анализ был проведен для значений расхода бензиновой фракции от 3500 до 5000 кг/ч, как для проектного диапазона мощности трубчатой печи установки пиролиза.

При увеличении расхода сырья с минимального значения до максимально возможного, количество образующегося за единицу времени кокса в змеевике снижается почти линейно с 0,0272 г/с до примерно 0,0235 г/с, то есть, примерно на 14,7%.

Тем не менее, в данном случае сложно вывести однозначную зависимость, как это было, например, при исследовании температурной зависимости, так как на промежутке значений расхода от 4000 до 4500 кг/ч снижение роста слоя кокса незначительно и составляет 1,24 % или 0,003 г/с. На данном промежутке также наблюдается уменьшение изменения выходов целевых олефинов, как показано на рисунке 37, где представлена зависимость выходов этилена и пропилена от расхода сырья в начале и конце межрегенерационного цикла.

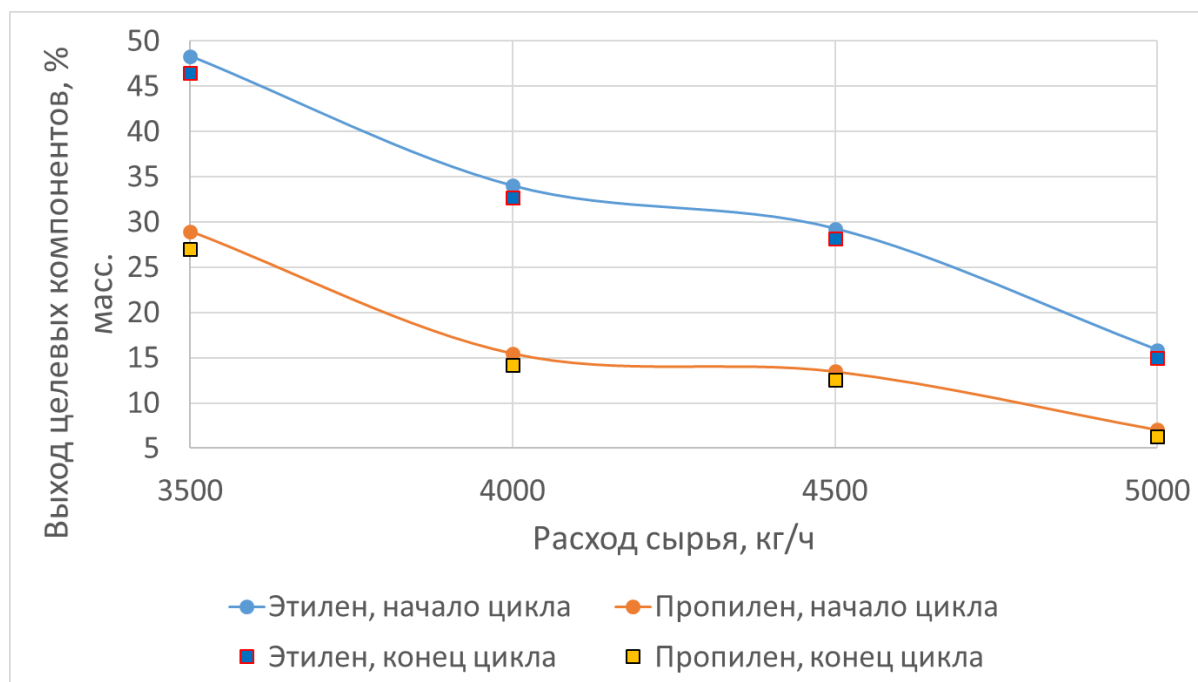


Рисунок 37 – Зависимость выходов этилена и пропилена от расхода сырья

На основании результатов расчетов можно заключить, что для любого расхода сырья уменьшение выходов целевых продуктов незначительно — наибольшими значениями являются 1,8 % и 1,9 % масс. для этилена и пропилена соответственно, или же 3,87 % и 6,67 % соответственно в относительном выражении, которые достигаются при минимальном расходе 3500 кг/ч.

Также при минимальном расходе выходы этилена и пропилена выше, чем при наибольшем расходе, 5000 кг/ч, в 3,05 и 4,14 раз соответственно, но, как сказано выше, на промежутке между 4000 и 4500 кг/ч изменения менее выраженные.

На рисунке 38 приведено изменение выходов этилена и пропилена относительно исходного значения 4300 кг/ч.

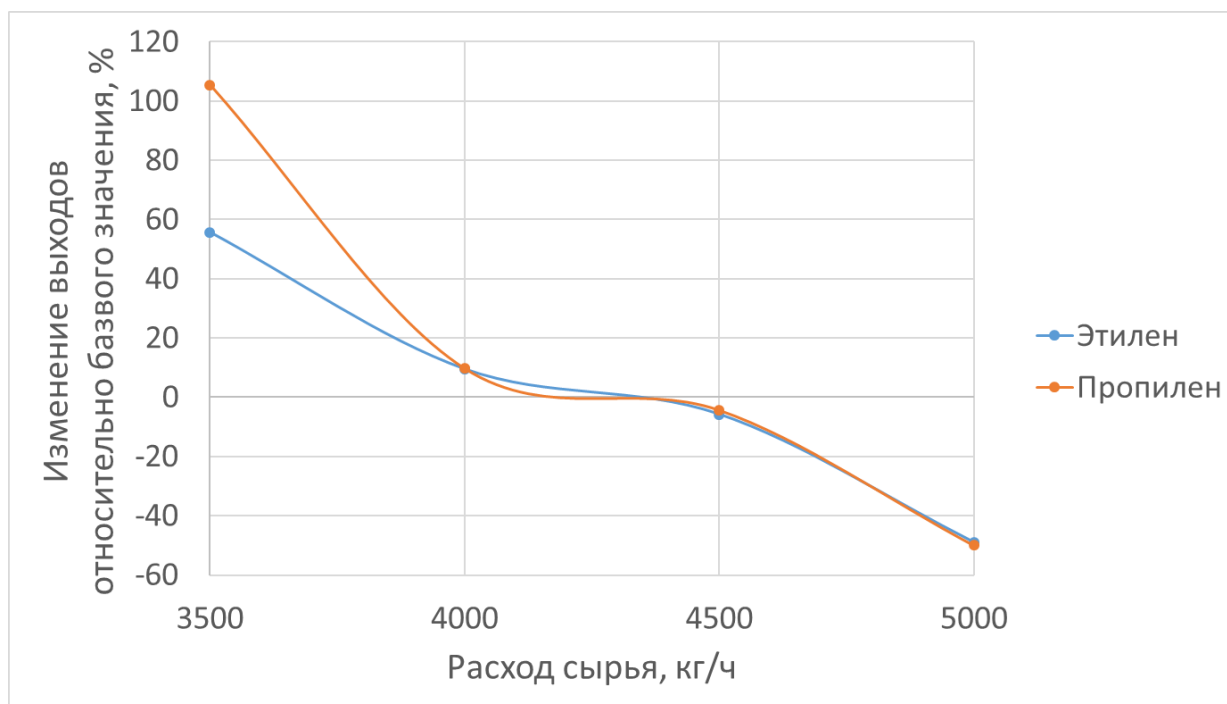


Рисунок 38 – Относительное снижение и рост выходов целевых продуктов при изменении расхода сырья

Максимального роста выходов целевых олефинов можно добиться при минимальном возможном значении расхода бензиновой фракции, при которой, однако, длительность межрегенерационного цикла сокращается до 32 дней.

Установление значения расхода в промежутке между 4500 и 5000 кг/ч не имеет практического смысла, так как максимальное увеличение продолжительности межрегенерационного цикла относительно исходного значения 40 дней составляет 7,32 %, то есть, цикл увеличивается на 3-4 дня, тогда как увеличение расхода до 4600 кг/ч уже приводит к снижению выхода этилена на 10 %.

Увеличение расхода до 4500 кг/ч не приведет к увеличению продолжительности межрегенерационного цикла, которая останется на уровне 40 дней, но при этом снизятся выходы этилена и пропилена на 5,7 % масс. и 4,3 % масс. соответственно. В абсолютном выражении это означает снижение расхода этилена в пирогазе с 1335 до 1317 кг/ч для этилена, но выработка пропилена практически не изменяется – 606 кг/ч при исходном значении и 607 кг/ч при 4500 кг/ч.

Снижение расхода до минимально возможного приводит к сокращению межрегенерационного цикла до 32 дней, то есть, на 22,5%, тогда как выходы целевых олефинов вырастают на 55,7% для этилена и на 105,5% для пропилена. Расход этилена в пирогазе вырастает в таком случае с 1294 кг/ч до 1692 кг/ч, а расход пропилена – с 606 кг/ч до 1014 кг/ч. То есть, при расходе сырья 3500 кг/ч за межрегенерационный цикл получится на 57 т больше этилена и на 197 т – пропилена.

Таким образом, можно сказать, что целесообразным является снижение расхода бензиновой фракции. Повышение с исходного значения даст сравнительно небольшое увеличение межрегенерационного цикла за счет снижения выходов целевых олефинов, однако при этом снизится количество полученных в течение межрегенерационного цикла целевых продуктов. Снижение расхода же приводит к значительному сокращению цикла, но и сопряжено с ростом выходов олефинов, что позволяет получить больше этилена и пропилена за цикл. При комбинировании варьирования расхода сырья с другими мерами, позволяющими увеличить длительность цикла, можно добиться его увеличения или же сохранения на уровне 40 дней с одновременным увеличением выходов целевых продуктов.

5.1.4 Динамика выходов и накопления в зависимости от соотношения расхода углеводородного сырья к расходу пара разбавления

Значения массового расхода углеводородного сырья и расхода пара разбавления для исследования зависимости скорости накопления кокса и динамики

выходов целевых продуктов от отношения данных расходов подбирались таким образом, чтобы значение линейной скорости паросырьевого потока на входе в змеевик радиантной секции было одинаковым для всех расчетов. График динамики скорости накопления кокса представлен на рисунке 39.

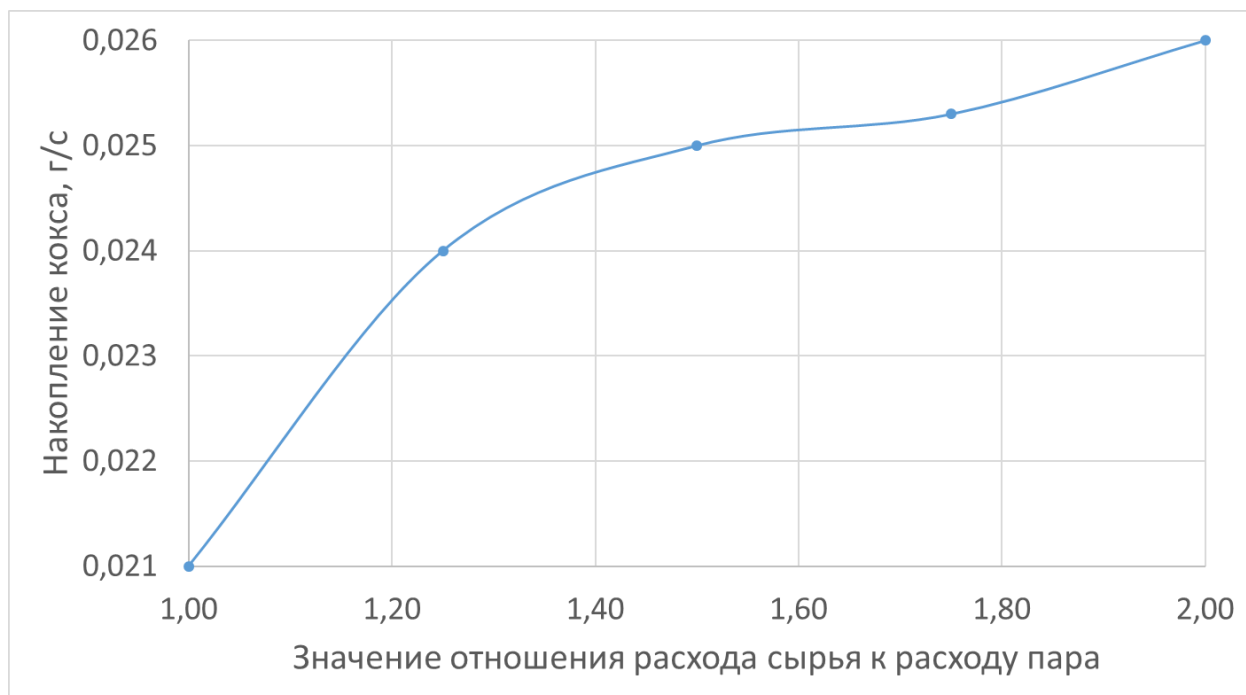


Рисунок 39 – Зависимость скорости накопления кокса от отношения массового расхода сырья к расходу пара

Анализ был проведен для значения отношения расхода сырья к расходу пара, изменяющегося от 1/1 до 2/1. Нижняя граница определена тем, что расход сырья не может быть меньше чем для пара ни при каких условиях согласно проектной документации, поскольку минимальный расход сырья равен максимальному расходу пара, что в сумме составляет 7000 кг/ч. Верхняя граница взята произвольно.

При увеличении доли сырья в общем паросырьевом потоке ожидаемо растет скорость накопления кокса, так как увеличивается парциальное давление углеводородных компонентов, что приводит к росту скоростей всех процессов. Коксоотложение увеличивается на 23,8 % - с 0,021 г/с до 0,026 г/с.

Можно отметить, что при увеличении отношения с 1/1 до 1,25/1 резко возрастает скорость коксообразования, тогда как при дальнейшем увеличении доли сырья в потоке рост скорости уменьшается.

На рисунке 40 представлена зависимость выходов этилена и пропилена в начале и конце межрегенерационного цикла от соотношения расходов сырья и пара.

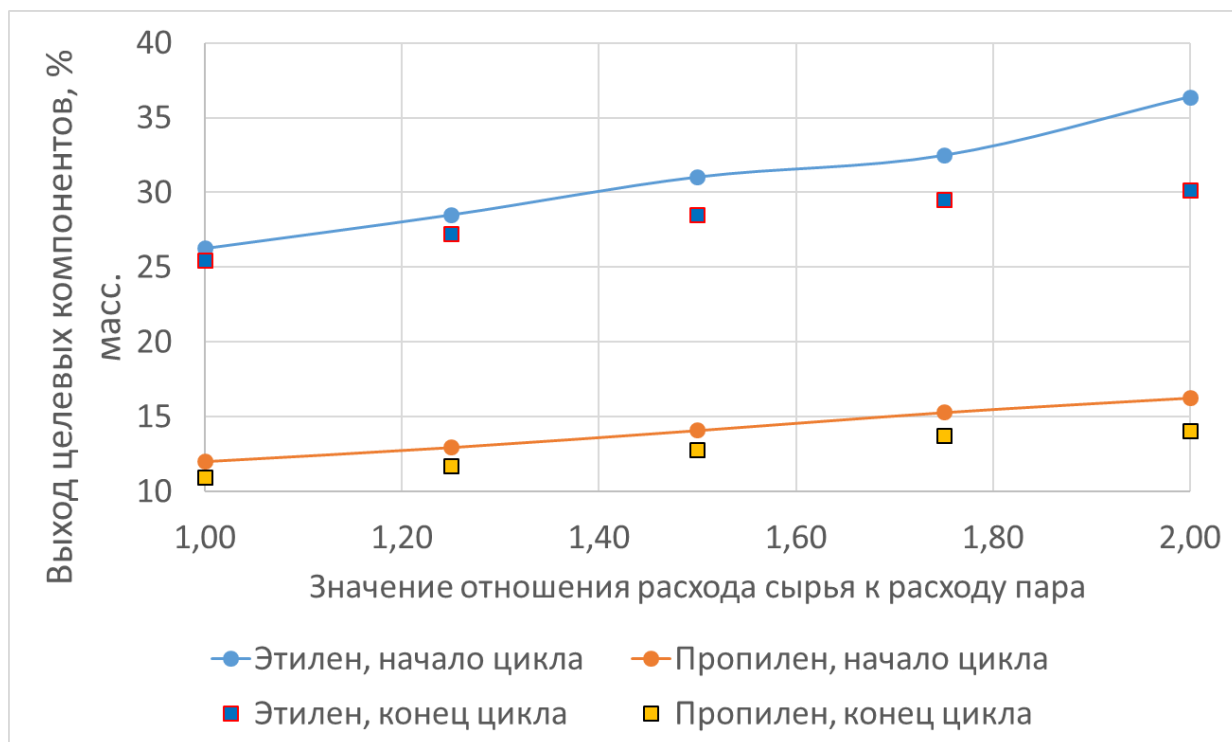


Рисунок 40 – Зависимость выходов этилена и пропилена от соотношения расходов сырья и пара

Данная зависимость существенно отличается от других значений, приведенных выше.

Во-первых, для этилена наблюдается рост разницы между выходами в начале и в конце цикла, как это было при увеличении температуры. Разница увеличивается от 0,8% масс. в абсолютном выражении и 3,2% – в относительном, до 6,3% масс. и 17,2% соответственно.

Во-вторых, почти на всем диапазоне значений варьируемого параметра снижение выхода пропилена, в отличие от этилена, остается примерно на одном уровне – 1,0-1,5% масс. в абсолютном выражении и 9,0-10,0% – в относительном,

увеличиваясь при соотношении 2/1, где данные значения составляют 2,2 % масс. и 13,5% соответственно.

На рисунке 41 приведено изменение выходов этилена и пропилена относительно исходного значения 1,5/1.

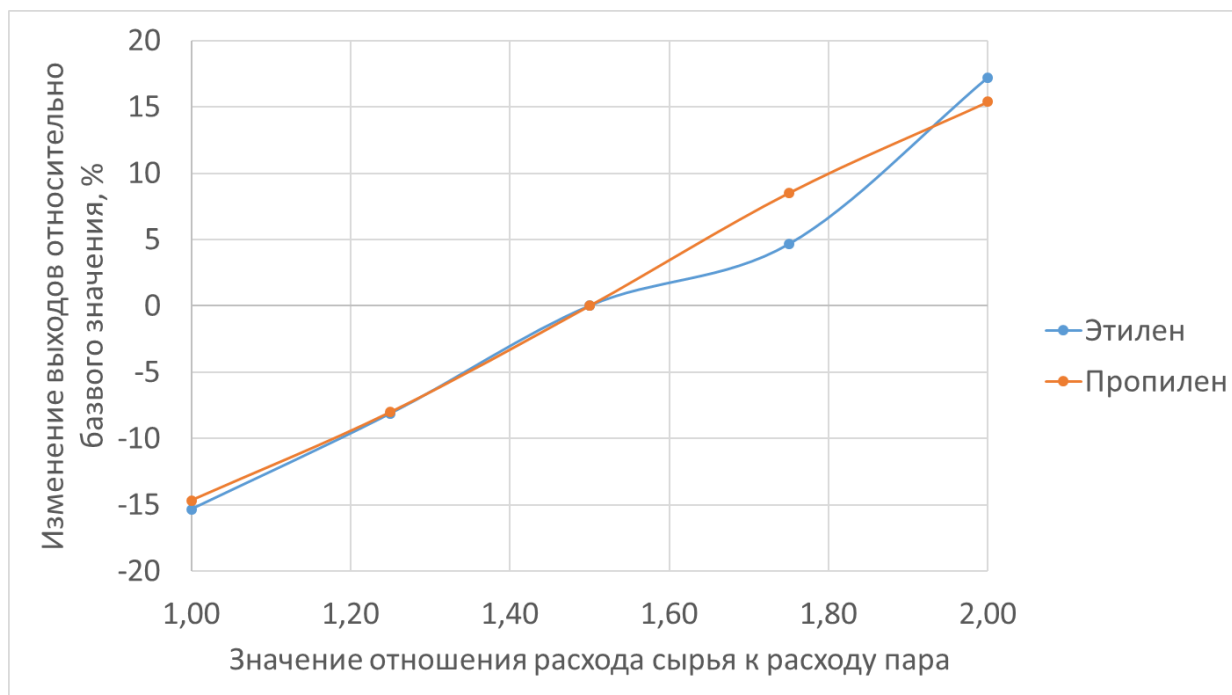


Рисунок 41 – Относительное снижение и рост выходов целевых продуктов при изменении соотношения расходов сырья и пара

В данной зависимости этилен и пропилен показывают схожую динамику выходов.

При снижении соотношения до 1/1 выходы обоих олефинов 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 в пирогазе этилена составит 902 кг/ч, пропилена – 402 кг/ч, что является значительным снижением по сравнению с исходным значением. Помимо этого, увеличение расхода пара требует увеличения мощности пароперегревателя, что, в свою очередь, означает увеличение расходов на энергоносители для данного узла установки пиролиза. Таким образом, в данном случае увеличение межрегенерационного цикла на 6 дней

не является однозначным улучшением, поскольку при соотношении 1,5/1 за 40 дней цикла получается на 6600 кг этилена и 4628 кг пропилена больше.

При соотношении 1,25/1 межрегенерационный цикл увеличивается на 7,5 %, или 3 дня, тогда как выходы олефинов – снижаются на 8 %. Таким образом, увеличение только доли пара с целью повышения эффективности ведения процесса не является целесообразным.

Обратная ситуация наблюдается при увеличении соотношения до 1,75/1. Происходит рост выходов этилена и пропилена на 4 и 8% соответственно, но при этом межрегенерационный цикл сокращается на 3 дня.

В случае если сырьё в 2 раза больше, чем пара, то сокращение межрегенерационного цикла уже немного выше, чем рост выходов продуктов: на 17,5% сокращается цикл, выходы растут на 17,2% и 15,4% соответственно.

Таким образом, можно сказать, что при исходных условиях соотношение пара и сырья является оптимальным, и как увеличение, так и уменьшение только данного параметра не целесообразно, и необходим комплексный подход.

5.1.5 Динамика выходов и накопления в зависимости от соотношения суммы концентрации в сырьё пятичленных углеводородов к сумме концентрации шестичленных

Варьирование состава сырья на производстве не является прерогативой управления печи пиролиза, поскольку установка вынуждена работать с тем сырьём, которое было получено от внешнего поставщика. Помимо этого, основное преимущество печей пиролиза бензиновой фракции заключается в универсальности с точки зрения перерабатываемого сырья, поэтому выбор какого-либо конкретного состава не имеет смысла.

Тем не менее, знание о поведении процесса при переработке сырья с тем или иным составом поможет лучше понять его природу и даст возможность предсказать лучшие режимы.

Так, на рисунке 42 представлена зависимость накопления кокса от данного параметра.

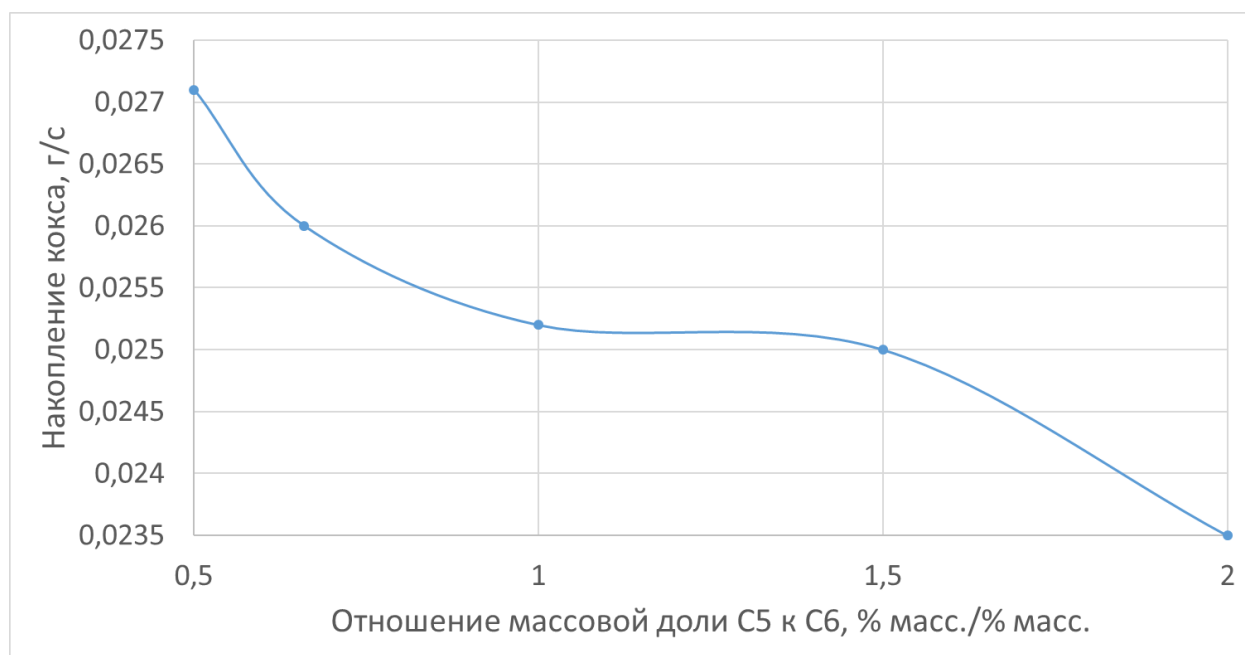


Рисунок 42 – Зависимость накопления кокса от соотношения суммы концентраций изомеров пентана сумму концентраций изомеров гексана

В целом, при увеличении доли компонентов, имеющих 6 атомов углерода, происходит увеличение накопления кокса, и, соответственно, снижение межрегенерационного цикла. Данное явление можно объяснить тем, что вещества данного класса вступают в реакции дегидроциклизации, если они принадлежат к группе алканов и алкенов, или реакции дегидрирования, если принадлежат к насыщенным или ненасыщенным нафтенам, в результате чего происходит образование ароматических веществ, в первую очередь – бензола. Бензол и ароматические соединения в целом, в свою очередь, вступают в реакции полимеризации и поликонденсации с образованием коксогенных веществ и/или непосредственно кокса.

Плато, наблюдаемое в промежутке между 1/1 и 1,5/1 можно объяснить тем, что при данных содержаниях соединений группы C₆ целевые процессы распада и вторичные процессы образования ароматических веществ имеют сопоставимые

скорости: для шестичленных молекул равновероятно вступление в реакции образования олефинов и образования бензола.

На рисунке 43 представлена зависимость выходов этилена, пропилена и ароматических веществ от соотношения расходов сырья и пара в начале межрегенерационного цикла, а также в конце.

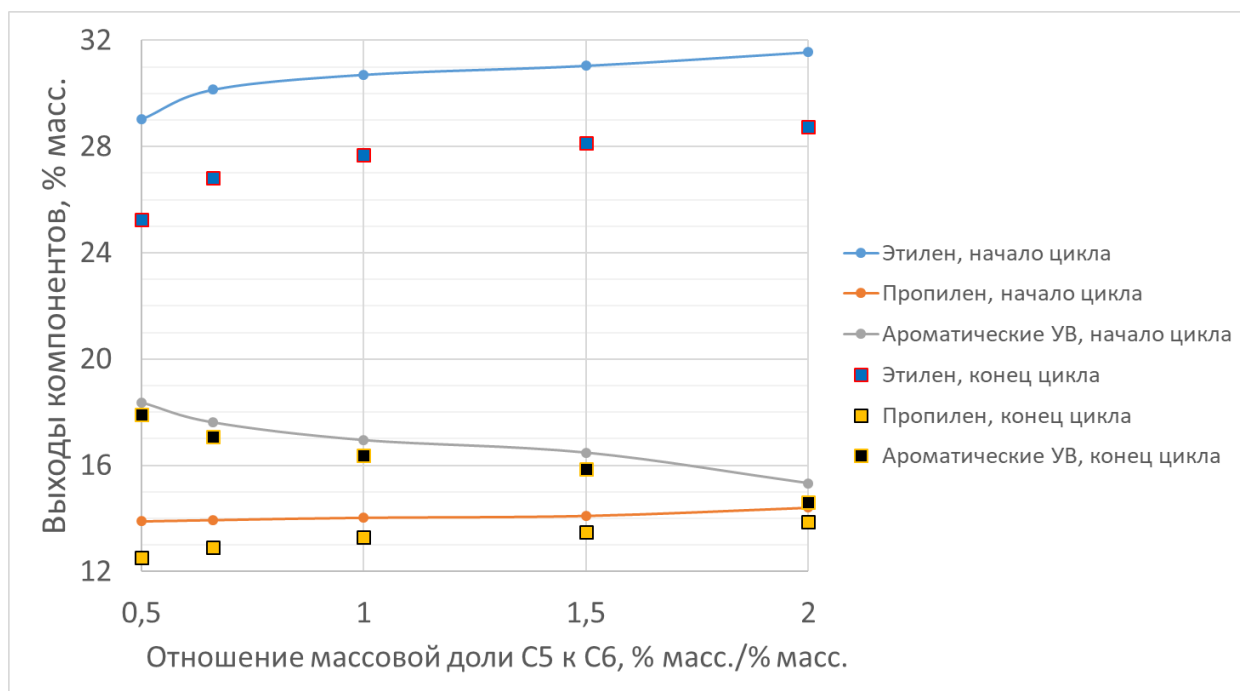


Рисунок 43 – Зависимость выходов этилена, пропилена и ароматических соединений от соотношения суммы концентраций пятичленных молекул к сумме концентраций шестичленных

Данная зависимость подтверждает предположение об увеличении скорости накопления кокса при утяжелении сырья. При снижении концентраций пятичленных соединений увеличивается доля ароматических соединений в пирогазе, при этом снижается доля этилена.

Также значительно снижается доля этилена в течение межрегенерационного цикла в силу усиленного коксообразования – потери составляют от 8 до 13 %. Снижение выходов ароматических соединений при этом остается незначительным на всем диапазоне значений: от 2,5 до 4,5 %.

Интересна в данном случае динамика выходов пропилена, которая на всем диапазоне варьирования остается почти неизменной: среднеквадратическое

отклонение по имеющимся точкам составляет 0,16 % масс. Данное явление можно объяснить особенностью строения пропилена, который имеет в своем составе 3 атома углерода. Соответственно, можно сказать, что при распаде пятичленных молекул ожидается образование примерно равного количества этилена и пропилена. В случае же распада шестичленных вероятна цепочка реакций, в результате которых получится две молекулы пропилена, что, в свою очередь, нивелирует увеличение доли ароматических соединений, более тяжелых, примерно в 2 раза.

Для пропилена характерны также относительно небольшие снижения выходов в течение межрегенерационного цикла: от 0,5 до 1,5 % масс. в абсолютном выражении или $3 \div 9$ % в относительном. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что, несмотря на процессы дегидрирования и дегидроциклизации, промежуточные вещества, имеющие 6 атомов углерода, нафтены различной структуры и особенно – свободные радикалы, подвержены и реакциям распада, в частности – с образованием пропилена, в силу условий проведения процесса пиролиза.

5.2 Поиск оптимального режима работы печи пиролиза

Исходя из приведенных выше зависимостей скорости накопления кокса и выходов целевых продуктов от различных параметров, можно сделать следующие выводы касательно оптимального ведения процесса.

Увеличение температуры не имеет практического смысла и напротив – снижает эффективность процесса, поскольку несмотря на то, что дает значительную прибавку к выходам олефинов, в непропорционально большем масштабе сокращает межрегенерационный цикл: при максимальной температуре он становится меньше недели. Также это вызовет повышение вероятности возникновения аварий, связанных с повреждением змеевика вследствие его износа в процессе закоксовывания и урон в случае, если данные аварии произойдут. Помимо этого, увеличение температуры связано с повышением расхода

топливного газа, то есть увеличением расходов на энергоносители, и/или на замену материала футеровки радиантной камеры на более жаростойкий. Варьирование состава сырья также не является возможным.

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. Результаты расчетов скорости накопления кокса представлены в Таблице 31, результаты расчетов для выходов этилена и пропилена приведены в Таблицах 32 и 33 соответственно.

Таблица 31 – Результаты расчетов скорости накопления кокса, г/с, при варьировании оптимизационных параметров

Давление, МПа	Расход сырья, кг/ч			
	3500	4000	4500	5000
Отношение расходов сырья/пар = 1/1				
0,3	0,019	-	-	-
0,4	0,023	-	-	-
0,5	0,029	-	-	-
0,6	0,034	-	-	-
0,7	0,039	-	-	-
Отношение расходов сырья/пар = 1,25/1				
0,3	0,022	0,020	-	-
0,4	0,026	0,024	-	-
0,5	0,032	0,030	-	-
0,6	0,037	0,035	-	-
0,7	0,042	0,041	-	-
Отношение расходов сырья/пар = 1,5/1				
0,3	0,023	0,021	0,021	0,019
0,4	0,027	0,025	0,025	0,023
0,5	0,033	0,031	0,031	0,027
0,6	0,038	0,036	0,036	0,034
0,7	0,043	0,042	0,042	0,040
Отношение расходов сырья/пар = 1,75/1				
0,3	-	0,021	0,021	0,020
0,4	-	0,026	0,025	0,024
0,5	-	0,031	0,031	0,029
0,6	-	0,036	0,036	0,035
0,7	-	0,042	0,042	0,040

Продолжение таблицы 30

Давление, МПа	Расход сырья, кг/ч			
	3500	4000	4500	5000
Отношение расходов сырья/пар = 2/1				
0,3	-	-	0,022	0,020
0,4	-	-	0,026	0,024
0,5	-	-	0,032	0,030
0,6	-	-	0,037	0,035
0,7	-	-	0,043	0,041

Таблица 32 – Результаты расчетов выхода этилена, % масс., при варьировании оптимизационных параметров

Давление, МПа	Расход сырья, кг/ч			
	3500	4000	4500	5000
Отношение расходов сырья/пар = 1/1				
0,3	42,61	-	-	-
0,4	43,37	-	-	-
0,5	44,14	-	-	-
0,6	48,37	-	-	-
0,7	52,60	-	-	-
Отношение расходов сырья/пар = 1,25/1				
0,3	46,34	32,00	-	-
0,4	47,10	32,76	-	-
0,5	47,87	33,53	-	-
0,6	52,10	37,76	-	-
0,7	56,33	41,99	-	-
Отношение расходов сырья/пар = 1,5/1				
0,3	47,58	33,24	28,51	15,09
0,4	48,34	34,00	29,27	15,85
0,5	49,11	34,77	30,04	16,62
0,6	53,34	39,00	34,27	20,85
0,7	57,57	43,23	38,50	25,08
Отношение расходов сырья/пар = 1,75/1				
0,3	-	33,62	28,88	15,46
0,4	-	34,38	29,64	16,22
0,5	-	35,15	30,41	16,99
0,6	-	39,38	34,64	21,22
0,7	-	43,61	38,87	25,45

Продолжение таблицы 32

Давление, МПа	Расход сырья, кг/ч			
	3500	4000	4500	5000
Отношение расходов сырья/пар = 2/1				
0,3	-	-	29,75	16,33
0,4	-	-	30,51	17,09
0,5	-	-	31,28	17,86
0,6	-	-	35,51	22,09
0,7	-	-	39,74	26,32

Таблица 33 – Результаты расчетов выхода пропилена, % масс., при варьировании оптимизационных параметров

Давление, МПа	Расход сырья, кг/ч			
	3500	4000	4500	5000
Отношение расходов сырья/пар = 1/1				
0,3	26,47	-	-	-
0,4	26,72	-	-	-
0,5	26,98	-	-	-
0,6	28,63	-	-	-
0,7	30,48	-	-	-
Отношение расходов сырья/пар = 1,25/1				
0,3	28,16	14,66	-	-
0,4	28,41	14,91	-	-
0,5	28,67	15,17	-	-
0,6	30,32	16,82	-	-
0,7	32,17	18,67	-	-
Отношение расходов сырья/пар = 1,5/1				
0,3	28,72	15,23	13,24	6,80
0,4	28,97	15,48	13,49	7,05
0,5	29,23	15,74	13,75	7,31
0,6	30,88	17,39	15,40	8,96
0,7	32,73	19,24	17,25	10,81
Отношение расходов сырья/пар = 1,75/1				
0,3	-	15,39	13,41	6,97
0,4	-	15,64	13,66	7,22
0,5	-	15,90	13,92	7,48
0,6	-	17,55	15,57	9,13
0,7	-	19,40	17,42	10,98

Давление, МПа	Расход сырья, кг/ч			
	3500	4000	4500	5000
Отношение расходов сырья/пар = 2/1				
0,3	-	-	13,80	7,36
0,4	-	-	14,05	7,61
0,5	-	-	14,31	7,87
0,6	-	-	15,96	9,52
0,7	-	-	17,81	11,37

Некоторые значения отсутствуют поскольку при задаваемом соотношении расходов пара и сырья значение расхода пара выходит за допускаемые техническим регламентом пределы.

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 образуется на начало межрегенерационного цикла 31,5 % масс. этилена и 14,1% масс. пропилена, а скорость накопления кокса составляет 0,025 г/с. То есть, поскольку было установлено, что выработка этилена и пропилена снижается незначительно при данных условиях, то можно сказать, что расходы этилена и пропилена в пирогазе составляют в среднем 1272 кг/ч и 589 кг/ч соответственно в течение 40 дней межрегенерационного цикла. В течение межрегенерационного цикла получают 1221 т этилена и 565 т пропилена.

Стратегия оптимизации заключалась в следующем: добиться наибольшего увеличения межрегенерационного цикла изменением одного из параметров, а затем – увеличения выходов этилена и пропилена, которые неизбежно снизятся при снижении скорости коксообразования, как минимум до исходных значений.

Лучшим решением является одновременное увеличение межрегенерационного цикла и выработки целевой продукции, выраженной в получаемом количестве целевых олефинов за один межрегенерационный цикл. Если не удастся добиться данного результата, то целью является увеличение

межрегенерационного цикла при сохранении суммарного выхода олефинов. Последним вариантом является сохранение продолжительности межрегенерационного цикла при увеличении суммарного выхода.

Наибольшее увеличение межрегенерационного цикла среди указанных выше трех параметров моделирующей системы дает снижение давления. Таким образом, межрегенерационный цикл увеличится на 8 дней, до 48, или же на 20%. При этом, выходы целевых олефинов на начало межрегенерационного цикла снизятся: до 30,29% этилена и 13,85% пропилена, что соответствует среднему расходу в пирогазе в течение цикла 1237 кг/ч и 571 кг/ч или же увеличению на 2,75% и 3,05% соответственно. Суммарно за 48 дней выход олефинов, таким образом, составит примерно 1425 т этилена и 657 т пропилена, что означает увеличение примерно на 16 % для обоих веществ.

Можно сказать, что простое снижение давления сырья уже выполняет необходимые условия повышения межрегенерационного цикла и увеличения выработки. Помимо этого, снижаются затраты на эксплуатацию сырьевых насосов.

Тем не менее, существуют способы добиться еще большего увеличения производства целевых продуктов. Так, снижение расхода сырья до 3500 кг/ч при давлении сырья 0,3 МПа приведет к тому, что цикл сократится, по сравнению с предыдущим случаем, до 42 дней. Однако, выход этилена на начало межрегенерационного цикла повысится до 47,58% масс., пропилена – до 28,72% масс. В среднем за межрегенерационный цикл в данных условиях будет получено 1627 кг/ч этилена и 945 кг/ч пропилена. То есть, за 42 дня суммарно будет получено 1640 т этилена и 952 т пропилена, что на 14,0 % и 43,8 % соответственно больше, чем при простом понижении давления и на 33 % и 67 % соответственно – по сравнению с исходными условиями. Таким образом, дополнительное снижение расхода не приводит к наиболее благоприятному сценарию, однако позволяет значительно увеличить количество получаемой продукции при небольшом увеличении межрегенерационного цикла.

Снижение расхода до 3500 кг/ч дает возможность довести соотношение расходов сырья и пара до значения 1/1, что снижает скорость накопления кокса, но также и снижает выходы целевых продуктов.

В данных условиях достигается длительность межрегенерационного цикла уже в 56 дней. При этом, в силу большого времени контакта, выходы олефинов снижаются не настолько значительно: 42,61% масс. для этилена и 26,72% масс. для пропилена. В среднем в течение 56 дней массовый расход данных веществ составил 1428 кг/ч и 891 кг/ч соответственно. Это соответствует суммарной выработке 1919 т этилена и 1197 т пропилена за цикл. 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.

Выводы по главе 5

1. Повышение температуры оказывает наибольшее влияние на процесс пиролиза. При повышении на каждые 10°C скорость накопления кокса вырастает в $1,25 \div 1,5$ раза, тогда как сопоставимый рост выходов целевой продукции достигается только при повышении температуры на $30 \div 35^\circ\text{C}$. Таким образом, повышение температуры не имеет никаких выгод, поскольку увеличение выходов этилена и пропилена не сопоставимо с соответствующим сокращением длительности межрегенерационного цикла. Помимо этого, вследствие повышенной скорости накопления кокса, в условиях повышенных температур растёт вероятность возникновения прогаров змеевика.

2. Скорость накопления кокса линейно зависит от давления – увеличение примерно на 0,05 г/с на каждые 0,1 МПа. При этом не наблюдается значительного роста выходов: при максимальном давлении выход этилена увеличивается на 10 %, для пропилена – менее 5 % по сравнению с исходными значениями. Тем не менее, при уменьшении давления снижение выходов незначительно, однако возрастает длительность межрегенерационного цикла.

3. При повышении расхода сырья скорость накопления кокса снижается примерно на 15 % при сравнении данного показателя при максимальном расходе и минимальном. Более выражено снижение выходов целевых продуктов при повышении расхода: с 50 до 15 % масс. для этилена и с 30 до 7 % масс. для пропилена.

4. Снижение доли пара разбавления в паросырьевой смеси увеличивает скорость накопления кокса. При этом, наиболее резкое увеличение наблюдается при повышении соотношения расхода сырья к пару с 1/1 до 1,25/1. При более высоких значениях соотношения прирост скорости накопления снижается, что, однако, объясняется тем фактом, что увеличение соотношения сопровождается повышением расхода углеводородного сырья в силу ограничений, накладываемых проектными параметрами. Рост выходов этилена и пропилена линейен при повышении доли углеводородов, однако наблюдается значительное снижение выработки этилена в течение межрегенерационного цикла при более высоких значениях соотношения.

5. При увеличении доли легких компонентов скорость накопления кокса снижается. Так, при соотношении суммы содержания пятичленных углеводородов к сумме шестичленных 2 к 1 скорость накопления составила 0,0235 г/с, тогда как при соотношении 1 к 2 – 0,027 г/с. При снижении сумм концентраций пятичленных веществ увеличивается доля ароматических соединений в пирогазе, при этом снижается доля этилена в пирогазе.

6. Был произведен поиск оптимального режима работы печи пиролиза бензиновой фракции. При расходе сырья 3500 кг/ч, давлении на входе в реактор 0,3 МПа и соотношении расходов сырья и пара 1/1 длительность межрегенерационного цикла составляет 56 дней, что примерно на 40 % больше исходного значения. В течение 56 дней вырабатывается 1920 т этилена и 1200 т пропилена. Данные значения на 57% и 112% больше исходных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совершенствование процесса пиролиза бензиновой фракции с использованием моделирующих систем, разработанных на основе численных методов, данных о химизме процесса и информации о промышленной установке, с учетом термодинамических и кинетических закономерностей процесса, позволяют прогнозировать эффективность работы печи пиролиза и провести поиск оптимальных технологических режимов ведения процесса. Результатом оптимизации является максимизация длительности межрегенерационного цикла путем снижения скорости накопления кокса. Вследствие этого повышаются выходы этилена и пропилена.

Помимо увеличения длительности межрегенерационного цикла снижение скорости роста слоя кокса позволяет снизить риск возникновения аварийных ситуаций, связанных с перегревом стенок змеевика и последующим образованием в нем прогаров. Таким образом, улучшение экономически показателей происходит не только за счет роста производительности по целевым продуктам, но и за счет снижения эксплуатационных расходов.

В ходе проведенного исследования были получены следующие результаты:

1. Было установлено, что отложение кокса в процессе пиролиза бензиновой фракции протекает через промежуточные стадии образования цетрена и коронена в реакционном потоке и их осаждения к пристеночной области змеевика, где происходит химическое превращение в кокс. Процесс образования цетрена и коронена описывается 7 реакциями конденсации ароматических веществ, тогда как образование кокса описывается 2 реакциями. Уровень детализации предложенного механизма обеспечивает адекватность результатов, получаемых на модели работы печи пиролиза в интервалах изменения рабочих параметров, предусмотренных технологией.

2. Разработана математическая модель трубчатой печи пиролиза в виде реактора вытеснения. В качестве механизма реакций, протекающих в процессе

пиролиза, был предложен радикально-цепной механизм. Схема превращений включает: 1057 элементарных реакций и 180 компонентов (из которых - 101 молекула и 79 радикалов). В данной модели учитываются накопление кокса в радиантном змеевике по его длине с течением времени, гидравлическое сопротивление змеевика, его конструкция, а также тепловые эффекты протекающих в процессе реакций. Таким образом, модель позволяет прогнозировать продолжительность межрегенерационных циклов работы печи в зависимости от технологических параметров процесса и состава сырья.

3. Были установлены закономерности влияния основных технологических параметров печи пиролиза на эффективность ее работы:

- а) Повышение температуры процесса в значительной степени позволяет повысить выходы этилена и пропилена, особенно – в зоне высоких температур, от 820 до 850°C. Тем не менее, сопряженное с этим сокращение межрегенерационного цикла приводит к уменьшению выхода целевой продукции.
- б) Повышение давления в области от 0,4 до 0,7 МПа позволяет увеличить выходы этилена и пропилена, особенно при высоких значениях – от 0,5 до 0,7 МПа. Однако, уже при значении 0,5 МПа межрегенерационный цикл сокращается почти в 1,5 раза, тогда как выходы этилена и пропилена увеличиваются на 2÷3 %. То есть, повышение давления снижает выход целевых продуктов. Снижение давления, напротив, позволяет значительно снизить скорость коксообразования, и тем самым увеличить длительность межрегенерационного цикла на 8 дней, при снижении выходов целевых олефинов на 2÷3 %.
- в) Изменение расхода в областях больших значений, от 4500 до 5000 кг/ч, значительно снижает выходы олефинов при небольшом, на 3 дня, увеличении длительности межрегенерационного цикла. Снижение расхода до минимального значения, 3500 кг/ч, напротив, позволяет увеличить выходы этилена и пропилена настолько, что, несмотря на сокращение межрегенерационного цикла на 8 дней, выход увеличивается.

г) Некоторые соотношения массовых расходов сырья и пара разбавления возможны только при определенных значениях расхода сырья в силу ограничений, накладываемых технологией ведения процесса. Так соотношение 1/1 возможно только при расходе сырья 3500 кг/ч. При этом, достигается наибольшая длительность межрегенерационного цикла и, соответственно, максимальный выход этилена и пропилена.

4. На основе выведенных зависимостей выходов целевых компонентов и скорости накопления кокса от основных рабочих параметров были определены оптимальные параметры ведения процесса:

- а) Температура проведения процесса остается равной 780°C.
- б) Давление на входе снижается до 0,3 МПа.
- в) Расход углеводородного сырья снижается до 3500 кг/ч.
- г) Уменьшение расхода сырья позволяет привести соотношение расходов сырья и пара к значению 1/1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tire pyrolysis char: Processes, properties, upgrading and applications / N. Gao, F. Wang, C. Quan [et al.] // Progress in Energy and Combustion Science. – 2022. – Vol. 93. – P. 122-132.
2. Microwave fast pyrolysis of waste tires: Effect of microwave power on product composition and quality / W. Bing, Zh. Hongbin, D. Zeng [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – Vol. 155. – P. 341-357.
3. Catalytic pyrolysis of tire waste: Impacts of biochar catalyst on product evolution / Ch. Li, Ch. Zhang, L. Zhang [et al.] // Waste Management. – 2020. – Vol. 116. – P. 9-21.
4. Farzad, S. A novel approach for valorization of waste tires into chemical and fuel (limonene and diesel) through pyrolysis: Process development and techno economic analysis / S. Farzad, M. Mandegari, J. F. Görgens // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 224. – P. 173-185.
5. Novel photothermal pyrolysis on waste tire to generate high-yield limonene / Qi. Ren, J. Zhang, S. Hu [et al.] // Fuel. – 2022. – Vol. 329. – P. 457-473.
6. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review / L. Dai, N. Zhou, Yu. Lu [et al.] // Progress in Energy and Combustion Science. – 2022. – Vol. 93. – P. 634-647.
7. Microwave-assisted pyrolysis of plastics with iron-based catalysts for hydrogen and carbon nanotubes production / X. Shen, Z. Zhao, H. Li [et al.] // Materials Today Chemistry. – 2022. – Vol. 26. – P. 369-385.
8. Co-pyrolysis of beeswax with different consumer plastics for synergetic production of sustainable fuel oil / G. Sabat, N. Gouda, P. M. Mahapatra [et al.] // Sustainable Energy Technologies and Assessments. – 2022. – Vol. 53. – P. 147-165.
9. Thermocatalytic co-pyrolysis of waste biomass and plastics: Studies of physicochemical properties, kinetics behaviour, and characterization of liquid product /

R. K. Mishra, S. M. Chistie, S. U. Naik, P. Kumar // Journal of the Energy Institute. – 2022. – Vol. 105. – P. 192-202.

10. Alabdrabalnabi, A. Machine learning to predict biochar and bio-oil yields from co-pyrolysis of biomass and plastics / A. Alabdrabalnabi, R. Gautam, S. M. Sarathy // Fuel. – 2022. – Vol. 328. – P. 586-598.

11. Huei Ye. L. Co-pyrolysis of plastics and food waste mixture under flue gas condition for bio-oil production / Ye. L. Huei, H. T. Shu, H. Ch. Yee [et al.] // Sustainable Energy Technologies and Assessments. – 2022. – Vol. 54. – P. 874-894.

12. Vuppaladadiyam, A. K. Biomass pyrolysis: A review on recent advancements and green hydrogen production / A. K. Vuppaladadiyam, S. S. Varsha Vuppaladadiyam, A. Awasthi [et al.] // Bioresource Technology. – 2022. – Vol. 364. – P. 489-904.

13. Yang, Ya. Biomass microwave pyrolysis characterization by machine learning for sustainable rural biorefineries / Ya. Yang, H. Shahbeik, A. Shafizadeh, [et al.] // Renewable Energy. – 2022. – Vol. 201. – P. 127-141.

14. Pyrolysis of burnt maritime pine biomass from forest fires / A. P. Soares Dias, B. Rijo, M. Ramos [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2022. – Vol. 163. – P. 645-657.

15. Luo, H. A review on CFD simulation of biomass pyrolysis in fluidized bed reactors with emphasis on particle-scale models / H. Luo, X. Wang, X. Liu [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2022. – Vol. 162. – P. 231-244.

16. Mathematical modeling of ethane pyrolysis in a flow reactor with allowance for laser radiation effects / O. A. Stadnichenko, V. N. Snytnikov, Vl. N. Snytnikov, N. S. Masyuk // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – Vol. 109. – P. 405-413.

17. Enhancement of the acetylene and ethylene yields from ethane by partially decoupling the oxidation and pyrolysis reactions / Q. Zhang, J. Luo, T. Chen [et al.] // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. – Vol. 122. – P. 447-459.

18. Luo, J. Experimental study of partially decoupled oxidation of ethane for producing ethylene and acetylene / J. Luo, J. Wang, T. Wang // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 26. – P. 1312-1320.

19. Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions / M. S. Shokrollahi Yancheshmeh, S. S. Haghighi, M. R. Gholipour [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 215. – P. 550-560.
20. The thermal decomposition of ethane / S. J. Cassady, R. Choudhary, N. H. Pinkowski [et al.] // *Fuel*. – 2020. – Vol. 268. – P. 346-358.
21. Fuel pyrolysis in a microflow tube reactor–Measurement and modeling uncertainties of ethane, n-butane, and n-dodecane pyrolysis / U. Shrestha, M. J. Rahimi, G. P. Simms, H. K. Chelliah // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 177. – P. 10-23.
22. Hou, X. Universality analysis of the reaction pathway and product distribution in C5-C10 n-alkanes pyrolysis / X. Hou, Ch. Song, Zh. Ma Fuel [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2022. – Vol. 162. – P. 1056-1074.
23. Empirical modeling of normal/cyclo-alkanes pyrolysis to produce light olefins / X. Hou, B. Chen, Zh. Ma [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 42. – P. 389-398.
24. Role of normal/cyclo-alkane in hydrocarbons pyrolysis process and product distribution / X. Hou, Zh. Ma, B. Chen [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 156. – P. 923-937.
25. Catalytic pyrolysis performance of alkanes to light olefins over bifunctional ZSM-5 zeolites / M. Liu, G. Wang, Zh. Zhang [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 170. – P. 846-860.
26. Radical induced cracking of naphtha model compound: Using bibenzyl as a novel radical initiator / X. Zhang, Z. Chen, Zh. Liu, Q. Liu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 156. – P. 435-446.
27. The advance in catalytic pyrolysis of naphtha technology using ZSM-5 as catalyst / Yu. Bai, G. Zhang, D. Liu [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 628. – P. 1036-1045.
28. A coupled CFD simulation approach for investigating the pyrolysis process in industrial naphtha thermal cracking furnaces / M. Rezaeimanesh, A. A. Ghoreyshi, S. M.

Peyghambarzadeh, S. H. Hashemabadi // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 44. – P. 528-542.

29. High-selective pyrolysis of naphtha in the fast-mixing reactor / M. G. Ktalkherman, I. G. Namyatov, V. A. Emel'kim, K. A. Lomanovich // Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 106. – P. 48-54.

30. Effect of zeolite structure and addition of steam on naphtha catalytic cracking to improve olefin production / E. N. Al-Shafei, M. Z. Albahar, M. F. Aljishi [et al.] // Fuel. – 2022. – Vol. 321. – P. 1-13.

31. Improving the steam-cracking efficiency of naphtha feedstocks by mixed/separate processing / A. Karaba, V. Dvořáková, J. Patera, P. Zámotný // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2020. – Vol. 16. – P. 1-16.

32. Ethylene demand and production capacity worldwide from 2015 to 2022. – Text : electronic // Statista.de. – URL: <https://www.statista.com/statistics/1246694/ethylene-demand-capacity-forecast-worldwide/> (user data: 07.09.2023).

33. Propylene demand and capacity worldwide from 2015 to 2022. – Text : electronic // Statista.de. – URL: <https://www.statista.com/statistics/1246689/propylene-demand-capacity-forecast-worldwide/> (user data: 07.09.2023).

34. Ethylene and propylene market analysis. – Text : electronic // Coherent Market Insights. – URL: <https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/ethylene-and-propylene-market-3007> (user data: 08.09.2023).

35. Чербиева, Х. С. Современное состояние и тенденции развития процесса пиролиза / Х. С. Чербиева, Д. Н. Агаев // Вестник магистратуры. – 2019. – № 11-3. – С.8-12

36. Арапов, Д. В. Оптимизация пиролизных печей типа SRT-VI крупнотоннажной этиленовой установки / Д. В. Арапов // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – № 2. – С. 244-256.

37. Жагфаров, Ф. Г. Современное состояние производства этилена / Ф. Г. Жагфаров, П. А. Ф. Гяси // Булатовские чтения : материалы II Междунар. науч.-

практич. конф. (31 марта 2018 г.): в 7 т. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2018. – Т. 5. – С. 88-90.

38. Бикчурина, А. Р. Перспективы развития пиролизных комплексов в России / А. Р. Бикчурина, И. В. Цивунина // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 9. – С. 137-139.

39. Салимгареев, Р. Р. Характеристика производства этилена / Р. Р. Салимгареев, С. В. Рачковский // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 11. – С. 178-179.

40. Zimmermann, H. Ethylene / H. Zimmermann, R. Walzl // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 7th edition. – Weinheim : Wiley-VCH, 2012. – Vol. 13. – P. 465-529.

41. Dimensional analysis for scaling up and down steam cracking coils / K. M. Van Geem, R. Žajdlík, M.-F. Reyniers, G. B. Marin // Chemical Engineering Journal. – 2007. – Vol. 134. – P. 3-10.

42. Froment, G. F. Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production / G. F. Froment // Chemical Engineering Science. – 1992. – Vol. 47. – P. 2163-2509.

43. Ethylene yield in a large-scale olefin plant utilizing regression analysis / M. H. Zakria, M. N. Ghazali Mohd, M. R. Abdul Rahman, M. A. Saudi // Polyolefins Journal. – 2021. – Vol. 8. – P. 105-113.

44. Zakria, M. H. Propylene yield from naphtha pyrolysis cracking using surface response analysis / M. H. Zakria, M. N. Ghazali Mohd, M. R. Abdul Rahman // Polyolefins Journal. – 2022. – Vol. 9. – P. 16-24.

45. Zakria, M. H. Ethylene Yield from a Large Scale Naphtha Pyrolysis Cracking Utilizing Response Surface Methodology / M. H. Zakria, M. N. Ghazali Mohd, M. R. Abdul Rahman // Pertanika Journal of Science and Technology. – 2021. – Vol. 29. – P. 791-808.

46. Co-cracking of ethane and naphtha in millisecond furnaces / G. B. Nowowiejski, W. C. Petterson, T. Kii, A. Suwa // Chemical Engineering Progress. – 1982. – Vol. 78. – P. 49-51.

47. Van Geem, K. M. Effect of radial temperature profiles on yields in steam cracking / K. M. Van Geem, G. J. Heynderickx, G. B. Marin // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 2004. – Vol. 50. – P. 173-183.
48. Parmar, K. K. Kinetic modeling of industrial steam cracker / K. K. Parmar, G. Padmavathi, S. K. Dash // Journal of the Indian Chemical Society. – 2021. – Vol. 98. – P. 1-7.
49. Pal, D. Development of a CFD model for steam cracker radiant coil using molecular kinetics / D. Pal, A. Sharma, A. Iliyas // Indian Chemical Engineer. – 2020. – Vol. 62. – P. 1-13.
50. Optimization of the ethane thermal cracking furnace based on the integration of reaction network / L. Zhou, K. Li, P. Hang, G. Liu // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2020. – Vol. 23. – P. 1-9.
51. Coking Resistance of Specialized Coil Materials during Steam Cracking of Sulfur-Free Naphtha / A. E. Muñoz Gandarillas, K. M. Van Geem, M.-F. Reyniers, G. B. Marin // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – P. 13644-13655.
52. Necessity and Feasibility of 3D Simulations of Steam Cracking Reactors / P. A. Reyniers, C. M. Schietekat, D. J. Van Cauwenberge [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2015. – Vol. 54. – P. 12270-12282.
53. Ghashghaee, M. Multivariable optimization of thermal cracking severity / M. Ghashghaee, R. Karimzadeh // Chemical Engineering Research and Design. – 2011. – Vol. 89. – P. 1067-1077.
54. Sadrameli, S. M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review / S. M. Sadrameli // Fuel. – 2015. – Vol. 140. – P. 102-115.
55. Outlet Temperature Correlation and Prediction of Transfer Line Exchanger in an Industrial Steam Ethylene Cracking Process / Ya. Jin, J. Li, W. Du [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 21. – P. 388-394.

56. Luo, Ch. A Strategy for the Integration of Production Planning and Scheduling in Refineries under Uncertainty / Ch. Luo, G. Rong // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2009. – Vol. 17. – P. 113-127.
57. Cyclic scheduling for best profitability of industrial cracking furnace system / Ch. Liu, Ji. Zhang, Q. Xu, K. Li // Computers & Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 34. – P. 544-554.
58. Study on co-cracking performance of different hydrocarbon mixture in a steam pyrolysis furnace / B. Yuan, J. Li, W. Du, F. Qian // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 24. – P. 1252-1262.
59. Qian Zone method based coupled simulation of industrial steam cracking furnaces / G. Hu, Yu Zhang, W. Du [et al.] // Energy. – 2019. – Vol. 172. – P. 1098-1116.
60. Using the Semi-mechanistic Steam-cracking Model to Improve Steam-Cracker Operation / A. Karaba, P. Zamostny, T. Herink, J. Lederer // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 42. – P. 1946-1954.
61. Kinetic modeling with automatic reaction network generator, an application to naphtha steam cracking / Y. Ren, G. Guo, Z. Liao [et al.] // Energy. – 2020. – Vol. 207. – P. 1-31.
62. An optimization model for the market-responsive operation of naphtha cracking process with price prediction / H. Kwon, T. N. Do, W. Won, J. Kim // Chemical Engineering Research and Design. – 2022. – Vol. 188. – P. 681-693.
63. Olefin profile prediction of naphtha pyrolysis using a feeding-independent continuous lumping method with mechanism analysis / Sh. Shi, W. Tan, L. Liu, J. Sun // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. – Vol. 112. – P. 150-163.
64. Molecular characterization of petroleum fractions using state space representation and its application for predicting naphtha pyrolysis product distributions / H. Mei, H. Cheng, Zh. Wang, J. Li // Chemical Engineering Science. – 2017. – Vol. 164. – P. 81-89.
65. Hua, F. Application of convolutional neural networks to large-scale naphtha pyrolysis kinetic modeling / F. Hua, Zh. Fang, T. Qiu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 26. – P. 2562-2572.

66. Naphtha Pyrolysis Process Modeling Based on Ensemble Learning with LSSVM / X. Wang, Ya. Zhang, Z. Wang, L. Tang // *Computer Aided Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 44. – P. 2035-2040.

67. Pyrolysis and oxidation of a light naphtha fuel and its surrogate blend / A. Zhong, X. Li, T. Turányi [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2022. – Vol. 240. – P. 1-13.

68. Rosli, M. N. Steady state modelling of steam cracking furnace radiant section using Aspen PLUS / M. N. Rosli, N. Aziz // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5. – P. 21780-21789.

69. CFD simulations of steam cracking furnaces using detailed combustion mechanisms / G. D. Stefanidis, B. Merci, G. J. Heynderickx, G. B. Marin // *Computers & Chemical Engineering*. – 2006. – Vol. 30. – P. 635-649.

70. Dente, M. Mathematical model for tubular chemical reactors with axial and radial diffusion phenomena / M. Dente, E. Ranzi, G. Biardi // *Quaderni dell ingegnere chimico italiano*. – 1970. – Vol. 6. – P. 116

71. Ranzi, E. A general and automatic programme to compute tubular catalytic chemical reactors / E. Ranzi, G. Biardi, M. Dente // *Quaderni dell ingegnere chimico italiano*. – 1974. – Vol. 5. – P. 67-75.

72. Dente, M. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO) / M. Dente, E. Ranzi, A. G. Goossens // *Computers & Chemical Engineering*. – 1979. – Vol. 3. – P. 61-75.

73. Equation-based SPYRO® model and solver for the simulation of the steam cracking process / M. van Goethem, F. I. Kleinendorst, C. van Leeuwen, N. van Velzen // *Computers & Chemical Engineering*. – 2001. – Vol. 25. – P. 905-911.

74. Kinetic Modelling of Pyrolysis Processes in Gas and Condensed Phase / M. Dente, G. Bozzano, T. Faravelli [et al.] // *Advances in Chemical Engineering*. – 2007. – Vol. 32. – P. 51-166.

75. Pyrolysis of Naphtha Feedstocks: Automatic Generation of Detailed Kinetics and Lumping Procedures / M. Dente, E. Ranzi, G. Bozzano [et al.] // *Computer Aided Chemical Engineering*. – 2010. – Vol. 28. – P. 823-828.

76. Rostrup-Nielsen, J. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts / J. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm // *Journal of Catalysis*. – 1977. – Vol. 48. – P. 155-165.
77. Bartholomew, C. H. Carbon deposition in steam reforming and methanation / C. H. Bartholomew // *Catalysis Reviews*. – 1982. – Vol. 24. – P. 67-112.
78. Forzatti, P. Catalyst deactivation / P. Forzatti, L. Lietti // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 52. – P. 165-181.
79. Steam reforming of the bio-oil aqueous fraction in a fluidized bed reactor with in situ CO₂ capture / A. Remiro, B. Valle, B. Aramburu [et al.] // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol. 52. – P. 17087-17098.
80. Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed / J. A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz [et al.] // *Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 2215-2224.
81. Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of biooil aqueous fraction / A. Remiro, B. Valle, A. T. Aguayo [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol. 115. – P. 222-232.
82. Investigation of the coke deposit on Ni–Al₂O₃ and Co–Al₂O₃ catalysts / J. Goralski, J. Grams, T. Paryjczak, I. Rzeznicka // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 2025-2028.
83. Monitoring NiO and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed / C. Montero, A. Ochoa, P. Castano [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 331. – P. 181-192.
84. Rostrup-Nielsen, J. R. Catalytic Steam Reforming / J. R. Rostrup-Nielsen // *Catalysis: Science and Technology*. – 1984. – Vol. 5. – P. 1-117.
85. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts / P. Djinojic, I. G. Osojnik Crnivec, B. Erjavec, A. Pintar // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol. 125. – P. 259-270.
86. Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation / J. Vicente, J. Erena, C. Montero [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 18820-18834.

87. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor / J. Vicente, C. Montero, J. Erena [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – P. 12586-125896.

89. Role of oxygenates and effect of operating conditions in the deactivation of a Ni supported catalyst during the steam reforming of bio-oil / A. Ochoa, B. Aramburu, B. Valle [et al.] // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19. – P. 4315-4333.

90. Trimm, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming / D. L. Trimm // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 49. – P. 3-10.

91. Trimm, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions / D. L. Trimm // *Catalysis Today*. – 1997. – Vol. 37. – P. 233-238.

92. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition / D. Chen, K. O. Christensen, E. Ochoa-Fernandez [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 229. – P. 82-96.

93. A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol / A. M. Karim, Y. Su, J. Sun [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 96. – P. 441-448.

94. Helveg, S. Whisker carbon in perspective / S. Helveg, J. Sehested, J. R. Rostrup-Nielsen // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 178. – P. 42-46.

95. Effect of metal coil on product distribution of highly upgraded bio-oil produced by microwave-metal interaction pyrolysis of biomass / N. Bashir, K. Hussain, Z. Hussain [et al.] // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2018. – Vol. 130. – P. 140-147.

96. Ethylene and propylene production from ethanol over Sr/ZSM-5 catalysts: A combined experimental and computational study / W. Xia, J. Wang, L. Wang [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 294. – P. 1-10.

97. Ерофеев, В. И. Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз прямогонных бензинов / В. И. Ерофеев, Г. П. Маскаев // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 8 – С. 880-883

98. Fernandez-Baujin, J. M. New reactor design offers benefits / J. M. Fernandez-Baujin, S. M. Solomon // *Oil and Gas Journal*. – 1976. – Vol. 74. – P. 94-95
99. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш [и др.]. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
100. Multiscale CFD simulation of biomass fast pyrolysis with a machine learning derived intra-particle model and detailed pyrolysis kinetics / L. Lu, M. Brennan Pecha, G. M. Wiggins [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 431. – P. 10-16.
101. Effect of metal coil on product distribution of highly upgraded bio-oil produced by microwave-metal interaction pyrolysis of biomass / N. Bashir, K. Hussain, Z. Hussain [et al.] // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2018. – Vol. 130. – P. 140-147.
102. Ерофеев, В. И. Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз прямогонных бензинов / В. И. Ерофеев, Г. П. Маскаев // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2015. – № 8 – С. 880-883.
103. Wu, W. Low-temperature ethylene production for indirect electrification in chemical production / W. Wu, H. Hu, D. Ding // *Cell Reports Physical Science*. – 2021. – Vol. 2. – P. 123-128.
104. Ethylene and propylene production from ethanol over Sr/ZSM-5 catalysts: A combined experimental and computational study / W. Xia, J. Wang, L. Wang [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 294. – P. 1084-1091.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты хроматографии сырьевой бензиновой фракции

Масса, %							
Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Оксигенаты	Итого
1	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
2	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,012
3	0,458	0,000	0,000	0,000	0,000	0,108	0,566
4	3,052	0,719	0,000	0,000	0,183	0,003	3,956
5	19,703	10,697	0,000	1,732	1,295	0,001	33,429
6	8,469	9,591	0,506	7,435	0,007	0,002	26,010
7	4,403	4,956	1,050	8,551	0,019	0,000	18,979
8	2,323	3,855	1,274	4,118	0,658	0,000	12,227
9	0,148	2,851	0,210	0,566	0,555	0,000	4,330
10	0,031	0,191	0,069	0,000	0,000	0,000	0,290
11	0,000	0,063	0,047	0,000	0,000	0,000	0,111
12	0,001	0,033	0,043	0,005	0,000	0,000	0,082
13	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Итого	38,602	32,958	3,200	22,407	2,717	0,116	100,000

Рисунок А.1 – Групповой состав фракции в массовых долях

Объем, %							
Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Оксигенаты	Итого
1	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002
2	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,022
3	0,620	0,000	0,000	0,000	0,000	0,093	0,713
4	3,560	0,868	0,000	0,000	0,205	0,003	4,636
5	21,159	11,677	0,000	1,562	1,315	0,001	35,715
6	8,681	9,924	0,389	6,606	0,007	0,002	25,608
7	4,381	4,900	0,817	7,594	0,019	0,000	17,710
8	2,245	3,704	0,994	3,645	0,617	0,000	11,205
9	0,139	2,662	0,164	0,494	0,504	0,000	3,963
10	0,029	0,175	0,053	0,000	0,000	0,000	0,257
11	0,000	0,058	0,038	0,000	0,000	0,000	0,096
12	0,000	0,030	0,032	0,004	0,000	0,000	0,066
13	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005
14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Итого	40,840	34,001	2,488	19,905	2,666	0,100	100,000

Рисунок А.2 – Групповой состав фракции в объемных долях

Моли, %							
Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтенy	Олефины	Оксигенаты	Итого
1	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005
2	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,031
3	0,874	0,000	0,000	0,000	0,000	0,151	1,025
4	4,418	1,040	0,000	0,000	0,274	0,003	5,736
5	22,975	12,474	0,000	2,078	1,563	0,001	39,091
6	8,267	9,363	0,545	7,433	0,007	0,002	25,617
7	3,697	4,161	0,959	7,326	0,017	0,000	16,160
8	1,711	2,839	1,010	3,136	0,493	0,000	9,189
9	0,097	1,871	0,147	0,377	0,374	0,000	2,867
10	0,018	0,113	0,043	0,000	0,000	0,000	0,174
11	0,000	0,034	0,026	0,000	0,000	0,000	0,060
12	0,000	0,017	0,023	0,003	0,000	0,000	0,042
13	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Итого	42,092	31,913	2,752	20,353	2,729	0,161	100,000

Рисунок А.3 – Групповой состав в мольных долях

Фракционный состав	
Отгон, %	Температура, °С
0,5	35,361
5,0	52,702
10,0	55,418
15,0	57,757
20,0	60,130
25,0	62,535
30,0	64,973
35,0	67,444
40,0	70,339
45,0	74,419
50,0	78,582
55,0	82,830
60,0	87,188
65,0	92,051
70,0	97,016
75,0	102,082
80,0	107,598
85,0	114,321
90,0	121,209
95,0	131,204
98,0	142,983
99,5	155,528

Рисунок А.4 – Фракционный состав сырья

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Удельные молярные теплоемкости компонентов при разных температурах.

Название компонента	Теплоемкость при 780°C, Дж/(моль · °K)	Теплоемкость при 820°C, Дж/(моль · °K)	Теплоемкость при 850°C, Дж/(моль · °K)
1-C14H28	741,1	754,1	763,4
1-C4H8	201,7	205,3	207,8
1-C5H10	255,7	260,2	263,4
1-C6H12	309,6	315,0	318,9
1-C7H14	363,5	369,9	374,5
1-C8H16	417,5	424,8	430,0
1-C9H18	471,4	479,7	485,6
1,3-C5H8	287,2	292,5	296,3
1,3-C6H10	278,4	282,3	286,3
1,7-C8H14	404,6	411,4	416,2
2-C4H8	201,7	205,3	207,8
2-C5H10	255,6	260,1	263,3
2-C6H12	309,5	315,0	318,9
2-C6H14	341,2	347,5	351,9
2-C7H14	363,5	369,9	374,5
2-C7H16	395,1	402,3	407,5
3-C6H14	341,1	347,4	351,8
3-C7H12(MGDN)	332,2	337,8	341,8
3-C7H14	363,4	369,8	374,4
3-C7H16	395,1	402,3	407,4
3,3-C7H16	395,7	402,8	407,9
5-C14H30	772,5	786,4	796,3
BC-C10H10	331,0	335,8	339,2
BC-C9H10	341,3	346,7	350,5
BC-C9H8	310,3	314,9	318,1
C10H18(Naphth)	492,5	501,1	507,2
C10H8(N)	331,0	335,8	339,2
C11H10(MN)	385,2	390,9	394,9
C12H12(DMN)	439,1	445,7	450,4
C12H14(Tetralene)	471,8	479,2	484,4
C13H14(TMN)	493,4	500,9	506,3
C14H14(DIBEN)	515,0	522,8	528,3
C14H14(DMVN)	515,9	523,6	529,0
C14H18(Tetralene)	579,9	589,2	595,7
C15H16(DMAN)	569,8	578,4	584,5
C15H18(DMPN)	601,2	610,6	617,3
C15H22(Tetralene)	665,1	676,1	684,0
C15H30(Naphth)	793,9	808,0	818,0

Продолжение таблицы Б.1

Название компонента	Теплоемкость при 780°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 820°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 850°С, Дж/(моль · °К)
C2H2	67,2	68,0	68,5
C2H2O	84,7	85,7	86,4
C2H4	94,0	95,6	96,8
C2H6	124,9	127,4	129,2
C3H4(MA)	116,0	117,7	119,0
C3H6	147,9	150,5	152,3
C3H8	178,9	182,4	184,8
C4H6	170,4	173,1	175,0
C5H6(CPD)	192,2	195,2	197,3
C5H8	224,3	227,9	230,6
C6H6	211,9	215,1	217,4
C7H14(MCG)	361,6	368,2	372,9
C7H8	266,2	270,4	273,3
C8H8(STYR)	288,7	293,0	296,0
CH3COH	116,4	118,2	119,6
CH4	71,6	73,1	74,1
CO	33,5	33,7	33,8
CO2	55,1	55,5	55,8
cy-C6H10	275,9	280,7	284,2
cy-C6H12	307,1	312,8	316,9
cy-C6H8(MCPD)	246,1	250,0	252,7
cy-C6H8	244,6	248,7	251,5
cy-C7H10(MCGDN)	298,9	303,8	307,3
cy-C7H12(MCGEN)	330,2	336,0	340,1
cy-C8H16(DMCG)	415,9	423,5	428,8
H-CH=O	62,4	63,3	64,0
H2	29,8	29,9	30,0
H2O	42,0	42,5	42,9
H2O2	64,8	65,5	66,0
i-C10H20	525,7	534,9	541,5
i-C17H36	934,5	951,2	963,1
i-C4H10	233,4	237,7	240,9
i-C4H8	202,1	205,6	208,1
i-C5H10	255,9	260,4	263,6
i-C5H12	287,3	292,6	296,4
i-C6H12	309,8	315,2	319,1
n-C10H20	525,3	534,6	541,2
n-C10H22	556,6	566,6	573,8
n-C11H24	610,4	621,5	629,4
n-C13H28	718,3	731,2	740,4
n-C17H36	933,9	950,7	962,6
n-C4H10	232,8	237,2	240,4
n-C5H12	286,8	292,1	295,9

Продолжение таблицы Б.1

Название компонента	Теплоемкость при 780°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 820°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 850°С, Дж/(моль · °К)
n-C6H14	340,7	347,0	351,5
n-C7H12	331,5	337,1	341,1
n-C7H16	394,7	402,0	407,1
n-C8H18	448,7	456,9	462,7
n-C9H20	502,6	511,7	518,3
O2	35,4	35,5	35,6
1-C5H9*	242,0	245,9	248,8
1-C6H11*	295,7	300,7	304,2
1-C7H13*	349,7	355,5	359,7
1-C9H17*	457,7	465,5	471,0
2-C5H9*	241,9	245,9	248,8
2-C6H11*	295,5	300,5	304,0
2-C6H13*	327,4	333,2	337,3
2-C7H15*	381,3	388,1	392,9
3-C6H13*	318,9	324,6	328,7
3-C7H15*	381,0	387,7	392,6
3,3-C7H15*	382,4	389,0	393,7
5-C14H29*	750,4	763,7	773,3
C11H11*	403,5	409,5	413,7
C11H21*	564,4	574,2	581,3
C12H13*	457,3	464,2	469,1
C12H15*	490,0	497,7	503,1
C13H13*	479,9	486,9	491,8
C15H17*	587,1	596,1	602,4
C15H21*	651,4	661,9	669,4
C15H29*	779,8	793,4	803,2
C2H*	51,1	51,5	51,8
C2H3*	80,4	81,6	82,4
C2H5*	112,4	114,3	115,7
C3H5*	126,8	128,9	130,3
C4H5*	147,9	150,1	151,7
C5H7*	203,2	206,3	208,5
C6H12**	314,9	320,0	323,6
C6H5*	197,1	199,9	201,9
C6H9*	262,2	266,5	269,6
C7H11*	318,4	323,5	327,1
C7H13*	348,3	354,3	358,7
C7H14**	368,7	374,8	379,1
C7H7*	252,7	256,3	258,9
C7H9*	348,3	354,3	358,7
C8H15*	402,3	409,3	414,2
C8H9*	306,3	310,9	314,2
C9H9*	313,6	318,2	321,5

Продолжение таблицы Б.1

Название компонента	Теплоемкость при 780°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 820°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 850°С, Дж/(моль · °К)
CH***	32,2	32,4	32,5
CH2**	44,7	45,3	45,7
CH3*	59,4	60,2	60,9
CH3O*	72,2	73,4	74,3
CHCO*	69,7	70,2	70,6
cy-C5H7*	209,3	212,6	215,0
cy-C6H11*	293,9	299,1	302,7
cy-C6H7*	230,8	234,3	236,8
cy-C6H9*	262,2	266,5	269,6
H*	20,8	20,8	20,8
HCO*	43,2	43,6	43,9
HO2*	37,1	37,3	37,5
i-C10H19*	511,7	520,4	526,6
i-C10H21*	543,1	552,7	559,6
i-C17H35*	920,7	937,0	948,5
i-C3H7*	165,9	168,8	170,9
i-C4H7*	188,9	191,8	193,9
i-C4H9*	220,5	224,3	227,0
i-C5H11*	273,4	278,2	281,7
i-C6H11*	296,2	301,1	304,6
i-C7H13*	351,0	356,8	360,9
n-C10H19*	511,5	520,2	526,4
n-C10H21*	543,4	552,9	559,7
n-C11H23*	597,3	607,8	615,3
n-C13H27*	705,2	717,6	726,4
n-C14H27*	727,4	739,9	748,9
n-C17H35*	920,9	937,1	948,7
n-C3H7*	166,1	168,9	171,0
n-C4H7*	189,0	192,0	194,1
n-C4H9*	220,0	223,8	226,6
n-C5H11*	273,7	278,5	281,9
n-C6H13*	327,6	333,4	337,5
n-C7H15*	381,5	388,3	393,0
n-C8H15*	403,8	410,6	415,5
n-C8H17*	435,5	443,1	448,6
n-C9H19*	489,4	498,0	504,2
O**	20,8	20,8	20,8
COOH*	70,4	71,0	71,5
OH*	31,1	31,3	31,4
t-C4H9*	219,6	223,5	226,3
v-C4H9*	219,8	223,6	226,4
C5H10**	252,3	256,5	259,4
i-C5H9*	234,2	238,1	240,9

Продолжение таблицы Б.1

Название компонента	Теплоемкость при 780°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 820°С, Дж/(моль · °К)	Теплоемкость при 850°С, Дж/(моль · °К)
C ₈ H ₁₀	303,9	309,0	312,6
C ₉ H ₁₀ (AMS)	334,1	339,9	343,5
Декациклен	1056,0	1069,5	1079,1
Аценафтилен	375,0	380,1	383,7
Центрен	723,1	732,8	739,7
Коронен	697,6	706,8	713,2

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Коэффициенты линейной зависимости удельной молярной теплоемкости от температуры.

Название компонента	a, Дж/(моль · °К)	b, Дж/(моль · °К ²)
H ₂	27,6	$2,8 \cdot 10^{-3}$
CH ₄	42,9	$3,68 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₆	77,2	$6,13 \cdot 10^{-2}$
C ₃ H ₈	113,1	$8,45 \cdot 10^{-3}$
n-C ₄ H ₁₀	148,8	$1,08 \cdot 10^{-1}$
i-C ₄ H ₁₀	150,1	$1,07 \cdot 10^{-1}$
n-C ₅ H ₁₂	184,6	$1,31 \cdot 10^{-1}$
i-C ₅ H ₁₂	185,9	$1,30 \cdot 10^{-1}$
n-C ₆ H ₁₄	220,4	$1,54 \cdot 10^{-1}$
2-C ₆ H ₁₄	221,7	$1,53 \cdot 10^{-1}$
3-C ₆ H ₁₄	221,6	$1,53 \cdot 10^{-1}$
n-C ₇ H ₁₆	256,2	$1,78 \cdot 10^{-1}$
2-C ₇ H ₁₆	257,4	$1,77 \cdot 10^{-1}$
3-C ₇ H ₁₆	257,4	$1,77 \cdot 10^{-1}$
3,3-C ₇ H ₁₆	259,4	$1,75 \cdot 10^{-1}$
n-C ₈ H ₁₈	292,0	$2,01 \cdot 10^{-1}$
n-C ₉ H ₂₀	327,8	$2,24 \cdot 10^{-1}$
n-C ₁₀ H ₂₂	363,7	$2,47 \cdot 10^{-1}$
n-C ₁₁ H ₂₄	399,3	$2,71 \cdot 10^{-1}$
n-C ₁₃ H ₂₈	470,9	$3,17 \cdot 10^{-1}$
5-C ₁₄ H ₃₀	507,9	$3,39 \cdot 10^{-1}$
n-C ₁₇ H ₃₆	614,0	$4,10 \cdot 10^{-1}$
i-C ₁₇ H ₃₆	615,2	$4,09 \cdot 10^{-1}$
C ₂ H ₄	62,6	$4,03 \cdot 10^{-2}$
C ₃ H ₆	98,1	$6,38 \cdot 10^{-2}$
1-C ₄ H ₈	133,9	$8,70 \cdot 10^{-2}$
2-C ₄ H ₈	133,6	$8,74 \cdot 10^{-2}$
i-C ₄ H ₈	134,7	$8,64 \cdot 10^{-2}$
1-C ₅ H ₁₀	169,7	$1,10 \cdot 10^{-1}$
2-C ₅ H ₁₀	169,4	$1,11 \cdot 10^{-1}$
i-C ₅ H ₁₀	170,3	$1,10 \cdot 10^{-1}$
1-C ₆ H ₁₂	205,5	$1,34 \cdot 10^{-1}$
2-C ₆ H ₁₂	205,2	$1,34 \cdot 10^{-1}$
i-C ₆ H ₁₂	206,2	$1,33 \cdot 10^{-1}$
1-C ₇ H ₁₄	241,2	$1,57 \cdot 10^{-1}$
2-C ₇ H ₁₄	240,9	$1,57 \cdot 10^{-1}$
3-C ₇ H ₁₄	241,0	$1,57 \cdot 10^{-1}$
1-C ₈ H ₁₆	277,1	$1,80 \cdot 10^{-1}$
1-C ₉ H ₁₈	312,8	$2,03 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы В.1

Название компонента	а, Дж/(моль · °К)	б, Дж/(моль · °К ²)
n-C10H20	348,6	$2,27 \cdot 10^{-1}$
i-C10H20	349,8	$2,26 \cdot 10^{-1}$
1-C14H28	491,8	$3,20 \cdot 10^{-1}$
cy-C6H12	198,5	$1,39 \cdot 10^{-1}$
C7H14(MCG)	235,6	$1,62 \cdot 10^{-1}$
cy-C8H16(DMCG)	272,5	$1,84 \cdot 10^{-1}$
cy-C6H8	167,8	$9,86 \cdot 10^{-2}$
cy-C7H12(MCGEN)	220,3	$1,41 \cdot 10^{-1}$
cy-C6H10	183,3	$1,19 \cdot 10^{-1}$
C6H6	149,9	$7,94 \cdot 10^{-2}$
C7H8	186,8	$1,02 \cdot 10^{-1}$
C8H10	206,3	$1,25 \cdot 10^{-1}$
C8H8(STYR)	207,1	$1,05 \cdot 10^{-1}$
C2H2	53,0	$1,82 \cdot 10^{-2}$
C3H4(MA)	82,0	$4,35 \cdot 10^{-2}$
C4H6	118,5	$6,65 \cdot 10^{-2}$
C5H8	154,0	$9,01 \cdot 10^{-2}$
1,3-C5H8	185,8	$1,30 \cdot 10^{-1}$
1,3-C6H10	190,7	$1,12 \cdot 10^{-1}$
n-C7H12	225,1	$1,36 \cdot 10^{-1}$
3-C7H12(MGDN)	226,2	$1,36 \cdot 10^{-1}$
1,7-C8H14	275,4	$1,66 \cdot 10^{-1}$
C10H18(Naphth)	329,0	$2,10 \cdot 10^{-1}$
C15H30(Naphth)	524,1	$3,46 \cdot 10^{-1}$
C15H22(Tetralene)	454,6	$2,70 \cdot 10^{-1}$
C15H18(DMPN)	421,1	$2,31 \cdot 10^{-1}$
C12H14(Tetralene)	331,1	$1,81 \cdot 10^{-1}$
C14H14(DMVN)	370,1	$1,87 \cdot 10^{-1}$
cy-C7H10(MCGDN)	204,7	$1,21 \cdot 10^{-1}$
C13H14(TMN)	349,6	$1,84 \cdot 10^{-1}$
C12H12(DMN)	313,0	$1,62 \cdot 10^{-1}$
C11H10(MN)	276,8	$1,39 \cdot 10^{-1}$
C5H6(CPD)	136,1	$7,20 \cdot 10^{-2}$
BC-C9H10	238,7	$1,32 \cdot 10^{-1}$
BC-C10H10	240,4	$1,16 \cdot 10^{-1}$
cy-C6H8(MCPD)	172,1	$9,49 \cdot 10^{-2}$
C14H18(Tetralene)	403,7	$2,26 \cdot 10^{-1}$
C15H16(DMAN)	405,5	$2,11 \cdot 10^{-1}$
C14H14(DIBEN)	367,5	$1,89 \cdot 10^{-1}$
C9H10(AMS)	228,0	$1,36 \cdot 10^{-1}$
C10H8(N)	240,4	$1,14 \cdot 10^{-1}$
BC-C9H8	224,0	$1,11 \cdot 10^{-1}$
H-CH=O	44,2	$2,33 \cdot 10^{-2}$
CH3COH	80,8	$4,57 \cdot 10^{-2}$
C2H2O	65,4	$2,47 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы В.1

Название компонента	a, Дж/(моль · °K)	b, Дж/(моль · °K ²)
H ₂ O ₂	51,8	$1,68 \cdot 10^{-2}$
CO	29,8	$4,80 \cdot 10^{-3}$
O ₂	33,0	$3,10 \cdot 10^{-3}$
H ₂ O	31,9	$1,29 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	47,9	$9,30 \cdot 10^{-3}$
C ₂ H ₅ *	75,8	$4,70 \cdot 10^{-2}$
n-C ₃ H ₇ *	111,5	$7,01 \cdot 10^{-2}$
i-C ₃ H ₇ *	110,1	$7,16 \cdot 10^{-2}$
n-C ₄ H ₉ *	147,3	$9,33 \cdot 10^{-2}$
v-C ₄ H ₉ *	145,8	$9,48 \cdot 10^{-2}$
i-C ₄ H ₉ *	148,6	$9,23 \cdot 10^{-2}$
t-C ₄ H ₉ *	145,1	$9,56 \cdot 10^{-2}$
n-C ₄ H ₇ *	132,4	$7,26 \cdot 10^{-2}$
C ₂ H ₃ *	58,3	$2,83 \cdot 10^{-2}$
C ₃ H ₅ *	88,3	$4,95 \cdot 10^{-2}$
CH ₃ O*	49,3	$2,94 \cdot 10^{-2}$
ОСОН*	58,6	$1,51 \cdot 10^{-2}$
i-C ₄ H ₇ *	132,4	$7,25 \cdot 10^{-2}$
n-C ₅ H ₁₁ *	181,6	$1,18 \cdot 10^{-1}$
i-C ₅ H ₁₁ *	180,9	$1,19 \cdot 10^{-1}$
n-C ₆ H ₁₃ *	217,4	$1,41 \cdot 10^{-1}$
2-C ₆ H ₁₃ *	216,9	$1,42 \cdot 10^{-1}$
3-C ₆ H ₁₃ *	208,5	$1,42 \cdot 10^{-1}$
C ₆ H ₁₂ **	217,6	$1,25 \cdot 10^{-1}$
cy-C ₆ H ₁₁ *	195,7	$1,26 \cdot 10^{-1}$
cy-C ₆ H ₉ *	179,6	$1,06 \cdot 10^{-1}$
cy-C ₆ H ₇ *	163,7	$8,60 \cdot 10^{-2}$
1-C ₅ H ₉ *	166,0	$9,74 \cdot 10^{-2}$
2-C ₅ H ₉ *	165,1	$9,84 \cdot 10^{-2}$
n-C ₇ H ₁₅ *	253,2	$1,65 \cdot 10^{-1}$
1-C ₆ H ₁₁ *	201,7	$1,21 \cdot 10^{-1}$
2-C ₇ H ₁₅ *	252,6	$1,65 \cdot 10^{-1}$
2-C ₆ H ₁₁ *	200,8	$1,22 \cdot 10^{-1}$
i-C ₅ H ₉ *	159,6	$9,57 \cdot 10^{-2}$
3-C ₇ H ₁₅ *	252,5	$1,65 \cdot 10^{-1}$
3,3-C ₇ H ₁₅ *	256,3	$1,62 \cdot 10^{-1}$
C ₈ H ₁₅ *	269,2	$1,71 \cdot 10^{-1}$
i-C ₆ H ₁₁ *	202,9	$1,20 \cdot 10^{-1}$
C ₇ H ₁₄ **	252,2	$1,50 \cdot 10^{-1}$
C ₅ H ₁₀ **	172,9	$1,02 \cdot 10^{-1}$
C ₇ H ₁₃ *	232,6	$1,48 \cdot 10^{-1}$
C ₈ H ₉ *	218,5	$1,13 \cdot 10^{-1}$
C ₇ H ₉ *	232,6	$1,48 \cdot 10^{-1}$
C ₆ H ₉ *	179,6	$1,06 \cdot 10^{-1}$
C ₅ H ₇ *	144,1	$7,58 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы В.1

Название компонента	а, Дж/(моль · °К)	б, Дж/(моль · °К ²)
C7H11*	221,7	$1,24 \cdot 10^{-1}$
n-C13H27*	467,8	$3,04 \cdot 10^{-1}$
n-C10H19*	344,9	$2,14 \cdot 10^{-1}$
5-C14H29*	494,9	$3,28 \cdot 10^{-1}$
n-C10H21*	360,5	$2,35 \cdot 10^{-1}$
n-C17H35*	611,0	$3,97 \cdot 10^{-1}$
n-C14H27*	488,1	$3,07 \cdot 10^{-1}$
i-C17H35*	610,5	$3,98 \cdot 10^{-1}$
i-C10H19*	344,9	$2,14 \cdot 10^{-1}$
i-C10H21*	360,0	$2,35 \cdot 10^{-1}$
i-C7H13*	240,4	$1,42 \cdot 10^{-1}$
C15H29*	519,4	$3,34 \cdot 10^{-1}$
C11H21*	376,7	$2,41 \cdot 10^{-1}$
C15H21*	449,9	$2,58 \cdot 10^{-1}$
C11H11*	289,5	$1,46 \cdot 10^{-1}$
C12H13*	325,1	$1,70 \cdot 10^{-1}$
C15H17*	416,9	$2,18 \cdot 10^{-1}$
cy-C5H7*	146,4	$8,07 \cdot 10^{-2}$
C12H15*	343,5	$1,88 \cdot 10^{-1}$
n-C8H17*	289,0	$1,88 \cdot 10^{-1}$
1-C7H13*	237,5	$1,44 \cdot 10^{-1}$
n-C9H19*	324,8	$2,11 \cdot 10^{-1}$
n-C8H15*	273,4	$1,67 \cdot 10^{-1}$
n-C11H23*	396,3	$2,58 \cdot 10^{-1}$
1-C9H17*	309,1	$1,91 \cdot 10^{-1}$
HCO*	35,1	$1,03 \cdot 10^{-2}$
HO2*	31,9	$6,60 \cdot 10^{-3}$
H*	20,8	0,00
C9H9*	225,8	$1,13 \cdot 10^{-1}$
C13H13*	346,5	$1,71 \cdot 10^{-1}$
C6H5*	143,4	$6,88 \cdot 10^{-2}$
C7H7*	183,7	$8,85 \cdot 10^{-2}$
CH2**	34,1	$1,36 \cdot 10^{-2}$
CH***	28,2	$5,10 \cdot 10^{-3}$
C2H*	43,0	$1,03 \cdot 10^{-2}$
OH*	27,3	$4,80 \cdot 10^{-3}$
CH3*	42,7	$2,14 \cdot 10^{-2}$
CHCO*	58,9	$1,38 \cdot 10^{-2}$
C4H5*	104,6	$5,55 \cdot 10^{-2}$
O**	20,8	0,00
Декациклен	798,3	$3,31 \cdot 10^{-1}$
Аценафтилен	277,5	$1,25 \cdot 10^{-1}$
Цетрен	538,2	$2,37 \cdot 10^{-1}$
Коронен	524,2	$2,23 \cdot 10^{-1}$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица Г.1 – Энтальпии образования компонентов.

Название компонента	Энтальпия образования, кДж/моль
1-C ₁₄ H ₂₈	-1,44 · 10 ⁶
1-C ₄ H ₈	-4,10 · 10 ⁵
1-C ₅ H ₁₀	-5,13 · 10 ⁵
1-C ₆ H ₁₂	-6,15 · 10 ⁵
1-C ₇ H ₁₄	-7,18 · 10 ⁵
1-C ₈ H ₁₆	-8,20 · 10 ⁵
1-C ₉ H ₁₈	-9,23 · 10 ⁵
1,3-C ₅ H ₈	-5,16 · 10 ⁵
1,3-C ₆ H ₁₀	-6,12 · 10 ⁵
1,7-C ₈ H ₁₄	-8,19 · 10 ⁵
2-C ₄ H ₈	-4,10 · 10 ⁵
2-C ₅ H ₁₀	-5,17 · 10 ⁵
2-C ₆ H ₁₂	-6,15 · 10 ⁵
2-C ₆ H ₁₄	-6,18 · 10 ⁵
2-C ₇ H ₁₄	-7,18 · 10 ⁵
2-C ₇ H ₁₆	-7,21 · 10 ⁵
3-C ₆ H ₁₄	-6,18 · 10 ⁵
3-C ₇ H ₁₂ (MGDN)	-7,15 · 10 ⁵
3-C ₇ H ₁₄	-7,18 · 10 ⁵
3-C ₇ H ₁₆	-7,21 · 10 ⁵
3,3-C ₇ H ₁₆	-7,21 · 10 ⁵
5-C ₁₄ H ₃₀	-1,44 · 10 ⁶
BC-C ₁₀ H ₁₀	-1,01 · 10 ⁶
BC-C ₉ H ₁₀	-9,11 · 10 ⁵
BC-C ₉ H ₈	-9,07 · 10 ⁵
C ₁₀ H ₁₈ (Naphth)	-1,02 · 10 ⁶
C ₁₀ H ₈ (N)	-1,01 · 10 ⁶
C ₁₁ H ₁₀ (MN)	-1,11 · 10 ⁶
C ₁₂ H ₁₂ (DMN)	-1,21 · 10 ⁶
C ₁₂ H ₁₄ (Tetralene)	-1,22 · 10 ⁶
C ₁₃ H ₁₄ (TMN)	-1,31 · 10 ⁶
C ₁₄ H ₁₄ (DIBEN)	-1,41 · 10 ⁶
C ₁₄ H ₁₄ (DMVN)	-1,41 · 10 ⁶
C ₁₄ H ₁₈ (Tetralene)	-1,42 · 10 ⁶
C ₁₅ H ₁₆ (DMAN)	-1,52 · 10 ⁶
C ₁₅ H ₁₈ (DMPN)	-1,52 · 10 ⁶
C ₁₅ H ₂₂ (Tetralene)	-1,53 · 10 ⁶
C ₁₅ H ₃₀ (Naphth)	-1,54 · 10 ⁶
C ₂ H ₂	-2,02 · 10 ⁵
C ₂ H ₂ O	-3,98 · 10 ⁵
C ₂ H ₄	-2,05 · 10 ⁵

Название компонента	Энтальпия образования, кДж/моль
C ₂ H ₆	-2,08 · 10 ⁸
C ₃ H ₄ (MA)	-3,04 · 10 ⁸
C ₃ H ₆	-3,08 · 10 ⁸
C ₃ H ₈	-3,11 · 10 ⁸
C ₄ H ₆	-4,07 · 10 ⁸
C ₅ H ₆ (CPD)	-5,06 · 10 ⁸
C ₅ H ₈	-5,10 · 10 ⁸
C ₆ H ₆	-6,06 · 10 ⁸
C ₇ H ₁₄ (MCG)	-7,18 · 10 ⁸
C ₇ H ₈	-7,09 · 10 ⁸
C ₈ H ₈ (STYR)	-8,08 · 10 ⁸
CH ₃ COH	-4,01 · 10 ⁸
CH ₄	-1,06 · 10 ⁸
CO	-2,96 · 10 ⁸
CO ₂	-4,92 · 10 ⁸
cy-C ₆ H ₁₀	-6,12 · 10 ⁸
cy-C ₆ H ₁₂	-6,15 · 10 ⁸
cy-C ₆ H ₈ (MCPD)	-6,09 · 10 ⁸
cy-C ₆ H ₈	-6,09 · 10 ⁸
cy-C ₇ H ₁₀ (MCGDN)	-7,12 · 10 ⁸
cy-C ₇ H ₁₂ (MCGEN)	-7,15 · 10 ⁸
cy-C ₈ H ₁₆ (DMCG)	-8,20 · 10 ⁸
H-CH=O	-2,99 · 10 ⁸
H ₂	-3,02 · 10 ⁶
H ₂ O	-1,99 · 10 ⁸
H ₂ O ₂	-3,96 · 10 ⁸
i-C ₁₀ H ₂₀	-1,03 · 10 ⁹
i-C ₁₇ H ₃₆	-1,75 · 10 ⁹
i-C ₄ H ₁₀	-4,13 · 10 ⁸
i-C ₄ H ₈	-4,10 · 10 ⁸
i-C ₅ H ₁₀	-5,13 · 10 ⁸
i-C ₅ H ₁₂	-5,16 · 10 ⁸
i-C ₆ H ₁₂	-6,15 · 10 ⁸
n-C ₁₀ H ₂₀	-1,03 · 10 ⁹
n-C ₁₀ H ₂₂	-1,03 · 10 ⁹
n-C ₁₁ H ₂₄	-1,13 · 10 ⁹
n-C ₁₃ H ₂₈	-1,34 · 10 ⁹
n-C ₁₇ H ₃₆	-1,75 · 10 ⁹
n-C ₄ H ₁₀	-4,13 · 10 ⁸
n-C ₅ H ₁₂	-5,16 · 10 ⁸
n-C ₆ H ₁₄	-6,18 · 10 ⁸
n-C ₇ H ₁₂	-7,15 · 10 ⁸
n-C ₇ H ₁₆	-7,21 · 10 ⁸
n-C ₈ H ₁₈	-8,23 · 10 ⁸
n-C ₉ H ₂₀	-9,26 · 10 ⁸

Название компонента	Энтальпия образования, кДж/моль
O ₂	-3,92 · 10 ⁸
1-C ₅ H ₉ *	-5,11 · 10 ⁸
1-C ₆ H ₁₁ *	-6,14 · 10 ⁸
1-C ₇ H ₁₃ *	-7,16 · 10 ⁸
1-C ₉ H ₁₇ *	-9,21 · 10 ⁸
2-C ₅ H ₉ *	-5,11 · 10 ⁸
2-C ₆ H ₁₁ *	-6,14 · 10 ⁸
2-C ₆ H ₁₃ *	-6,17 · 10 ⁸
2-C ₇ H ₁₅ *	-7,19 · 10 ⁸
3-C ₆ H ₁₃ *	-6,17 · 10 ⁸
3-C ₇ H ₁₅ *	-7,19 · 10 ⁸
3,3-C ₇ H ₁₅ *	-7,19 · 10 ⁸
5-C ₁₄ H ₂₉ *	-1,44 · 10 ⁹
C ₁₁ H ₁₁ *	-1,11 · 10 ⁹
C ₁₁ H ₂₁ *	-1,13 · 10 ⁹
C ₁₂ H ₁₃ *	-1,21 · 10 ⁹
C ₁₂ H ₁₅ *	-1,22 · 10 ⁹
C ₁₃ H ₁₃ *	-1,31 · 10 ⁹
C ₁₅ H ₁₇ *	-1,52 · 10 ⁹
C ₁₅ H ₂₁ *	-1,52 · 10 ⁹
C ₁₅ H ₂₉ *	-1,54 · 10 ⁹
C ₂ H*	-2,00 · 10 ⁸
C ₂ H ₃ *	-2,03 · 10 ⁸
C ₂ H ₅ *	-2,06 · 10 ⁸
C ₃ H ₅ *	-3,06 · 10 ⁸
C ₄ H ₅ *	-4,05 · 10 ⁸
C ₅ H ₇ *	-5,08 · 10 ⁸
C ₆ H ₁₂ **	-6,15 · 10 ⁸
C ₆ H ₅ *	-6,04 · 10 ⁸
C ₆ H ₉ *	-6,11 · 10 ⁸
C ₇ H ₁₁ *	-7,13 · 10 ⁸
C ₇ H ₁₃ *	-7,16 · 10 ⁸
C ₇ H ₁₄ **	-7,17 · 10 ⁸
C ₇ H ₇ *	-7,07 · 10 ⁸
C ₇ H ₉ *	-7,16 · 10 ⁸
C ₈ H ₁₅ *	-8,19 · 10 ⁸
C ₈ H ₉ *	-8,09 · 10 ⁸
C ₉ H ₉ *	-9,09 · 10 ⁸
CH***	-1,00 · 10 ⁸
CH ₂ **	-1,02 · 10 ⁸
CH ₃ *	-1,04 · 10 ⁸
CH ₃ O*	-3,00 · 10 ⁸
CHCO*	-3,97 · 10 ⁸
cy-C ₅ H ₇ *	-5,08 · 10 ⁸
cy-C ₆ H ₁₁ *	-6,14 · 10 ⁸

Продолжение таблицы Г.1

Название компонента	Энтальпия образования, кДж/моль
cy-C6H7*	$-6,07 \cdot 10^8$
cy-C6H9*	$-6,11 \cdot 10^8$
H*	$-1,29 \cdot 10^6$
HCO*	$-2,97 \cdot 10^8$
HO2*	$-3,94 \cdot 10^8$
i-C10H19*	$-1,02 \cdot 10^9$
i-C10H21*	$-1,03 \cdot 10^9$
i-C17H35*	$-1,75 \cdot 10^9$
i-C3H7*	$-3,09 \cdot 10^8$
i-C4H7*	$-4,08 \cdot 10^8$
i-C4H9*	$-4,12 \cdot 10^8$
i-C5H11*	$-5,14 \cdot 10^8$
i-C6H11*	$-6,14 \cdot 10^8$
i-C7H13*	$-7,16 \cdot 10^8$
n-C10H19*	$-1,02 \cdot 10^9$
n-C10H21*	$-1,03 \cdot 10^9$
n-C11H23*	$-1,13 \cdot 10^9$
n-C13H27*	$-1,33 \cdot 10^9$
n-C14H27*	$-1,43 \cdot 10^9$
n-C17H35*	$-1,75 \cdot 10^9$
n-C3H7*	$-3,09 \cdot 10^8$
n-C4H7*	$-4,08 \cdot 10^8$
n-C4H9*	$-4,12 \cdot 10^8$
n-C5H11*	$-5,14 \cdot 10^8$
n-C6H13*	$-6,17 \cdot 10^8$
n-C7H15*	$-7,19 \cdot 10^8$
n-C8H15*	$-8,19 \cdot 10^8$
n-C8H17*	$-8,22 \cdot 10^8$
n-C9H19*	$-9,24 \cdot 10^8$
O**	$-1,96 \cdot 10^8$
ОСОН*	$-4,94 \cdot 10^8$
ОН*	$-1,98 \cdot 10^8$
t-C4H9*	$-4,12 \cdot 10^8$
v-C4H9*	$-4,12 \cdot 10^8$
C5H10**	$-5,15 \cdot 10^8$
i-C5H9*	$-5,14 \cdot 10^8$
C8H10	$-8,11 \cdot 10^8$
C9H10(AMS)	$-9,11 \cdot 10^8$
Декациклен	$-3,61 \cdot 10^9$
Аценафтилен	$-1,21 \cdot 10^9$
Цетрен	$-2,41 \cdot 10^9$
Коронен	$-2,41 \cdot 10^9$

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1 – Изменение энтальпий реакций.

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	367,6
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	367,6
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} = 2 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	341,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	393,8
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12} = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	341,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	341,3
$1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ CH}_3^*$	393,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ H}^*$	446,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ H}^*$	446,3
$2 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	262,6
$1 \text{ C}_4\text{H}_6 = 2 \text{ C}_2\text{H}_3^*$	446,3
$2 \text{ C}_3\text{H}_6 = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	288,8
$1 \text{ CH}_4 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ H}^*$	472,6
$1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ H}^*$	446,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ H}^*$	367,6
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} = 2 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	341,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	341,3
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	341,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{12} = 1 \text{ C}_6\text{H}_{12}^{**}$	498,8
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	367,6
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_3^*$	393,8
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	341,3
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16} = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	341,3
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16} = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	341,3
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	367,6
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{16} = 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	341,3
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{16} = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	341,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	367,6
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_3^*$	393,8
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{16} = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	341,3
$2 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	288,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 = 2 \text{ CH}_3^*$	393,8
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{16} = 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	341,3
$1 \text{ C}_7\text{H}_{14}(\text{MCG}) = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^*$	393,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_8 = 1 \text{ C}_7\text{H}_7^* + 1 \text{ H}^*$	393,8
$1 \text{ C}_8\text{H}_{10} = 1 \text{ C}_7\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_3^*$	341,3
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} = 2 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	393,8
$1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	236,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	210,0
$1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{28} = 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^* + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	341,3

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} = 1 \text{ n-C}_{7}\text{H}_{15}^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	367,6
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{30} = 1 \text{ 2-C}_{7}\text{H}_{15}^* + 1 \text{ n-C}_{7}\text{H}_{15}^*$	315,1
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{22} = 2 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	341,3
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* + 1 \text{ n-C}_{7}\text{H}_{15}^*$	341,3
$1 \text{ 1-C}_{14}\text{H}_{28} = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	288,8
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{36} = 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* + 1 \text{ n-C}_{7}\text{H}_{15}^*$	315,1
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} = 1 \text{ 3-C}_{7}\text{H}_{15}^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	341,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{30}(\text{Naphth}) = 1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^* + 1 \text{ n-C}_{7}\text{H}_{15}^*$	367,6
$1 \text{ C}_{10}\text{H}_{18}(\text{Naphth}) = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^*$	367,6
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) = 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{15}^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	315,1
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) = 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	315,1
$1 \text{ CH}_4 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ H}^*$	472,6
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{11}^* + 1 \text{ CH}_3^*$	262,6
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{18} = 2 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	446,3
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	367,6
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{20} = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	446,3
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} = 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	367,6
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{24} = 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	446,3
$1 \text{ cy-C}_8\text{H}_{16}(\text{DMCG}) = 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* + 1 \text{ CH}_3^*$	393,8
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	472,6
$1 \text{ C}_{14}\text{H}_{14}(\text{DMVN}) = 2 \text{ C}_7\text{H}_7^*$	210,0
$1 \text{ H-CH=O} = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H}^*$	472,6
$1 \text{ CH}_3\text{COH} = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ HCO}^*$	446,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ CO}$	446,3
$1 \text{ H}_2\text{O}_2 = 2 \text{ OH}^*$	236,3
$1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ HO}_2^*$	288,8
$1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ HO}_2^*$	288,8
$1 \text{ CO} + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ O}^{**}$	26,3
$1 \text{ O}_2 + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ H}^*$	262,6
$1 \text{ CH}_3\text{COH} + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ CO}$	288,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ HO}_2^*$	236,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ HO}_2^*$	262,6
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ CHCO}^* + 1 \text{ OH}^*$	-157,5
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ O}_2 = 2 \text{ HCO}^*$	-105,0
$1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14} = 2 \text{ i-C}_4\text{H}_7^*$	$1,65 \cdot 10^3$
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{12} = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	341,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ H}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ H}^*$	157,5
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ t-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ H}^*$	131,3
$1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ H}^*$	157,5

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}^*$	183,8
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ H}^*$	183,8
$1 \text{ CH}_3\text{O}^* = 1 \text{ H}-\text{CH}=\text{O} + 1 \text{ H}^*$	131,3
$1 \text{ OCOH}^* = 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}^*$	0,0
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	157,5
$1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	157,5
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ CH}_3^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	105,0
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	78,8
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	131,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	131,3
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ C}_6\text{H}_{12}^{**} = 3 \text{ C}_2\text{H}_4$	-183,8
$1 \text{ C}_6\text{H}_{12}^{**} = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	131,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^*$	26,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^*$	157,5
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8$	236,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_7^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	105,0
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	157,5
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	$-6,09 \cdot 10^3$
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	183,8
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_9^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	$-6,06 \cdot 10^3$
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	78,8
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	131,3
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	$-6,14 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^*$	210,0
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	157,5
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	183,8
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	236,3
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	157,5
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	$-6,12 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	183,8
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^*$	236,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_9^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	$-3,41 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	$2,84 \cdot 10^3$
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	210,0
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	105,0
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	78,8
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^* = 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	$-5,99 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	$-6,14 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	131,3
$1 \text{ C}_7\text{H}_{14}^{**} = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_5\text{H}_{10}^{**}$	$-2,63 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_5\text{H}_{10}^{**} = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^* + 1 \text{ H}^*$	$2,68 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_5\text{H}_{10}^{**} = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	$2,42 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	315,1
$1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ H}^*$	$-5,96 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ CH}_3^*$	288,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ H}^*$	157,5

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	183,8
$1 \text{ C}_8\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_8(\text{STYR}) + 1 \text{ H}^*$	210,0
$1 \text{ C}_7\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_6\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	$6,25 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	183,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_8 + 1 \text{ H}^*$	$6,27 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_6\text{H}_9^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8(\text{MCPD}) + 1 \text{ H}^*$	236,3
$1 \text{ C}_5\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_5\text{H}_6(\text{CPD}) + 1 \text{ H}^*$	78,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^* = 1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN}) + 1 \text{ H}^*$	131,3
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^* + 2 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	262,6
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	262,6
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	157,5
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	131,3
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	$-6,06 \cdot 10^3$
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	236,3
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	$-1,29 \cdot 10^3$
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	157,5
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	183,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	210,0
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	105,0
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	210,0
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^*$	183,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 2 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	183,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	183,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	78,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^* + 2 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_{14}\text{H}_{28} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* + 2 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* + 2 \text{ C}_3\text{H}_6$	157,5
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12}$	183,8
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* + 2 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	78,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ H}^*$	288,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	288,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	$-6,06 \cdot 10^3$
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	236,3
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	262,6
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14}$	183,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16}$	262,6
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	$-1,18 \cdot 10^3$
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	157,5
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^*$	157,5
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14}$	52,5
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^*$	52,5
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^* + 2 \text{ C}_2\text{H}_4$	157,5
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 2 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{12}(\text{MGDN}) + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	52,5
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	78,8
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	157,5
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	$-1,34 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^*$	210,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	210,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	210,0
$1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	$-6,22 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{12}(\text{MGDN}) + 1 \text{ H}^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	236,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{21}^* + 2 \text{ C}_2\text{H}_4$	236,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{21}^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	105,0
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ C}_{10}\text{H}_{18}(\text{Naphth}) + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	183,8
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* + 2 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	183,8
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ C}_{10}\text{H}_{18}(\text{Naphth}) + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	210,0
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^*$	105,0
$1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	288,8
$1 \text{ C}_{11}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	78,8
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{15}^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	78,8
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ C}_{14}\text{H}_{18}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ C}_{11}\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{10}(\text{MN}) + 1 \text{ H}^*$	157,5
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{10}(\text{MN}) + 1 \text{ CH}_3^*$	78,8
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{12}(\text{DMN}) + 1 \text{ H}^*$	131,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	131,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{16}(\text{DMAN}) + 1 \text{ H}^*$	210,0
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	236,3
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	210,0
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	157,5
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	210,0
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ CH}_3^*$	131,3
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	183,8
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	210,0
$1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	105,0
$1 \text{ cy-C}_5\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_5\text{H}_6(\text{CPD}) + 1 \text{ H}^*$	210,0
$1 \text{ cy-C}_5\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_5\text{H}_7^*$	131,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_{14}\text{H}_{14}(\text{DMVN}) + 1 \text{ CH}_3^*$	157,5
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ H}^*$	157,5
$1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10}$	183,8
$1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	262,6
$1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^*$	341,3
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14}$	105,0
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	78,8
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12}$	78,8
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10}$	78,8
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	288,8

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ H}^*$	288,8
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	157,5
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	157,5
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	$-6,17 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{12}(\text{MGDN}) + 1 \text{ H}^*$	183,8
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_4\text{H}_6$	131,3
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16}$	105,0
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14}$	78,8
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10}$	78,8
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12}$	78,8
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	288,8
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	262,6
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{12}(\text{MGDN})$	131,3
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	157,5
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10}$	131,3
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10}$	157,5
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8$	$-6,17 \cdot 10^3$
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{15}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	131,3
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20}$	105,0
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18}$	78,8
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16}$	78,8
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	183,8
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14}$	78,8
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	183,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	183,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* = 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	210,0
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* = 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ CH}_3^*$	105,0
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* = 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	183,8
$1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	236,3
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^*$	210,0
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	262,6
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	262,6
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{12}$	183,8
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10}$	157,5
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12}$	157,5
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10}$	131,3
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8$	$-6,17 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	236,3

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ C}_{11}\text{H}_{11}^* = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{10}(\text{MN}) + 1 \text{ H}^*$	157,5
$1 \text{ HCO}^* = 1 \text{ CO} + 1 \text{ H}^*$	26,3
$1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ O}_2 + 1 \text{ H}^*$	183,8
$1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ CH}_3^*$	26,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	0,0
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ t-C}_4\text{H}_9^*$	-26,3
$1 \text{ H}_2 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ H}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-52,5
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^*$	-26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-52,5
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	-52,5
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	-52,5
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ t-C}_4\text{H}_9^*$	-52,5
$1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ H}^*$	26,3
$1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^*$	52,5
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^*$	26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	26,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	26,3
$1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	0,0
$1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H}_2$	26,3
$1 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ OH}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	0,0
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^*$	-105,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	-26,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-52,5

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-52,5
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^*$	-52,5
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_4\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_7^*$	-157,5
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_7^*$	-105,0
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_9^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_9^*$	-131,3
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_9^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	0,0
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^*$	-105,0
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^*$	-78,8

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^*$	-105,0
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^*$	-131,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^*$	-105,0
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{11}^*$	-105,0
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_9^*$	$-2,76 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_9^*$	$-2,78 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_9^*$	$-2,73 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_9^*$	$-2,76 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_9^*$	$-2,76 \cdot 10^3$
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-78,8
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^*$	-78,8
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 3-C}_6\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^*$	-131,3
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^*$	-78,8
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^*$	0,0
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 3,3-C}_7\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^*$	-105,0
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^*$	-52,5
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_6\text{H}_{11}^*$	-78,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_{14}(\text{MCG}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_7\text{H}_{14}(\text{MCG}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^*$	26,3
$1 \text{ C}_7\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_7\text{H}_7^*$	-52,5
$1 \text{ C}_7\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_7\text{H}_7^*$	-78,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	-26,3
$1 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_8\text{H}_9^*$	-52,5
$1 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_8\text{H}_9^*$	-78,8

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_7\text{H}_9^*$	$-6,33 \cdot 10^3$
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_7\text{H}_9^*$	$-6,35 \cdot 10^3$
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_7\text{H}_9^*$	$-6,30 \cdot 10^3$
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_7\text{H}_9^*$	$-6,33 \cdot 10^3$
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN}) + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_7\text{H}_9^*$	$-6,33 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_6\text{H}_6 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_6\text{H}_5^*$	26,3
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_6\text{H}_9^*$	-183,8
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_6\text{H}_9^*$	-210,0
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_6\text{H}_9^*$	-157,5
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_6\text{H}_9^*$	-183,8
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_6\text{H}_9^*$	-183,8
$1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_5\text{H}_7^*$	$6,27 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_5\text{H}_7^*$	$6,25 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_5\text{H}_7^*$	$6,30 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_5\text{H}_7^*$	$6,27 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_5\text{H}_7^*$	$6,27 \cdot 10^3$
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^*$	0,0
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^*$	26,3
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^*$	0,0
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^*$	0,0
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ C}_6\text{H}_9^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_7\text{H}_{11}^*$	105,0
$1 \text{ C}_7\text{H}_{14}(\text{MCG}) + 1 \text{ C}_6\text{H}_9^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^*$	105,0
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{28} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{28} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{28} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{28} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-78,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-105,0
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-78,8
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-78,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{30} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^*$	-52,5
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{30} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^*$	-78,8
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{30} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^*$	-26,3
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{30} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^*$	-52,5
$1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{30} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{22} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{22} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{22} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{22} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	0,0
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-26,3

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-26,3
$1 \text{ 1-C}_{14}\text{H}_{28} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_{14}\text{H}_{28} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^*$	-105,0
$1 \text{ 1-C}_{14}\text{H}_{28} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_{14}\text{H}_{28} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_{14}\text{H}_{28} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{14}\text{H}_{27}^*$	-78,8
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-52,5
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	0,0
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-52,5
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{19}^*$	-26,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{13}^*$	-105,0
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{13}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{13}^*$	-78,8
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{13}^*$	-105,0
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{13}^*$	-105,0
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^*$	-52,5
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^*$	-78,8
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^*$	-52,5
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^*$	-52,5
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{12}(\text{DMN})$	-52,5
$1 \text{ C}_9\text{H}_9^* + 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{30} = 1 \text{ 5-C}_{14}\text{H}_{29}^* + 1 \text{ C}_9\text{H}_{10}(\text{AMS})$	-26,3
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} = 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^* + 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	26,3
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{36} = 1 \text{ i-C}_{17}\text{H}_{35}^* + 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	26,3
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{28} = 1 \text{ n-C}_{13}\text{H}_{27}^* + 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	26,3
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{22} = 1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{21}^* + 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	26,3
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) = 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^* + 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	-26,3
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) = 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{21}^* + 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	0,0
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{30}(\text{Naphth}) = 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^* + 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	26,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{30}(\text{Naphth}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{30}(\text{Naphth}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^*$	-52,5
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{30}(\text{Naphth}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{30}(\text{Naphth}) + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{29}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{36} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_{17}\text{H}_{35}^*$	0,0
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{18} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	-26,3

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{18} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	0,0
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_8\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{17}^*$	-26,3
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^*$	-105,0
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{13}^*$	-78,8
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{20} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{20} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_9\text{H}_{20} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_9\text{H}_{19}^*$	-26,3
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{15}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{15}^*$	-105,0
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{15}^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{15}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{15}^*$	-78,8
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{24} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{24} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{24} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^*$	-26,3
$1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{24} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_{11}\text{H}_{23}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_4\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_6 = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_8\text{H}_{16}(\text{DMCG}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^*$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_8\text{H}_{16}(\text{DMCG}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^*$	26,3
$1 \text{ C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ cy-C}_5\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ cy-C}_5\text{H}_7^*$	-157,5
$1 \text{ C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_5\text{H}_7^*$	-105,0
$1 \text{ C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ cy-C}_5\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ cy-C}_5\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^*$	-105,0
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{17}^*$	-78,8
$1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12} + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-52,5
$1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-26,3
$1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	26,3
$1 \text{ C}_6\text{H}_5^* + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	-26,3
$1 \text{ C}_6\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	-26,3
$1 \text{ C}_7\text{H}_7^* + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	52,5
$1 \text{ C}_7\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_4 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	78,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	52,5
$1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ H}_2\text{O}$	26,3
$1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-52,5
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ HO}_2^*$	52,5
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ OH}^* + 1 \text{ H-CH=O}$	-341,3
$1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ CO} = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ CO}_2$	-131,3
$1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-52,5
$1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ HCO}^*$	52,5
$1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ HCO}^*$	26,3
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ H-CH=O}$	-26,3
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ H-CH=O}$	52,5
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ CO} + 1 \text{ HO}_2^*$	-157,5
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H}_2\text{O} = 1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ OH}^*$	-26,3
$1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ O}^{**} + 1 \text{ H-CH=O}$	-236,3
$1 \text{ CH}^{***} + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ CO} + 1 \text{ OH}^*$	-735,1
$1 \text{ CO} + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}^*$	-131,3
$1 \text{ CO} + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ OH}^*$	-420,1
$1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CO} + 1 \text{ OH}^*$	131,3
$1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ HO}_2^*$	-26,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-26,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ H}_2\text{O}$	131,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ H}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}_3\text{COH} + 1 \text{ CH}_3^*$	-78,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-105,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CH}_3\text{COH} + 1 \text{ OH}^*$	-341,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-105,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ HO}_2^*$	105,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ H}_2\text{O} = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ OH}^*$	26,3
$1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ H}_2\text{O} = 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ OH}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ CH}_4 = 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ CH}_3^*$	-105,0
$1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_6 = 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-157,5
$1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ H}_2$	78,8
$1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ OH}^* + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-210,0
$1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ H}_2\text{O}$	78,8
$1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ OH}^* + 1 \text{ HO}_2^*$	-105,0
$1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ H}^*$	-78,8

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ H}_2$	131,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ CH}_4$	105,0
$1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ OH}^*$	-157,5
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ O}^{**}$	157,5
$1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ HO}_2^*$	-52,5
$1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ OH}^*$	-157,5
$1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CO} + 2 \text{ H}^*$	-525,1
$1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ C}_2\text{H}_6 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-105,0
$1 \text{ CH}^{***} + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ O}^{**}$	-131,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ OH}^* + 1 \text{ O}^{**}$	157,5
$1 \text{ O}_2 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ O}^{**}$	446,3
$1 \text{ CH}_3\text{COH} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ HCO}^*$	-26,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ CO}$	-78,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ O}^{**} = 2 \text{ HCO}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H-CH=O}$	26,3
$1 \text{ CHCO}^* + 1 \text{ O}_2 = 2 \text{ CO} + 1 \text{ OH}^*$	-367,6
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ H-CH=O}$	-393,8
$1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ CO}$	-656,4
$1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ OH}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-210,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ CH}_3^*$	-236,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ CH}_2^{**}$	-183,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ OH}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^*$	-183,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CO} + 1 \text{ CH}_2^{**}$	-315,1
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CHCO}^* + 1 \text{ H}^*$	-315,1
$1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ OH}^*$	-210,0
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ HCO}^*$	-236,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ H-CH=O}$	-78,8
$1 \text{ H}_2 + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ OH}^* + 1 \text{ H}^*$	-183,8
$1 \text{ CO} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ HCO}^*$	-26,3
$1 \text{ O}_2 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ HO}_2^*$	-183,8
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	0,0
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_4 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_6 = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ t-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} = 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-26,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{12} = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^* + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-26,3
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^*$	-78,8
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^*$	-105,0
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^*$	-52,5
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^*$	-78,8
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_{15}\text{H}_{17}^*$	-78,8
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ H}_2 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8$	78,8
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_4 = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8$	105,0

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_6 = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8$	52,5
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8$	78,8
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8$	78,8
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8$	78,8
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10} = 1 \text{ t-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_8$	52,5
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-183,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	-157,5
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	-105,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	-157,5
$1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ t-C}_4\text{H}_9^*$	-183,8
$1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-157,5
$1 \text{ CO} + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ OCOH}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_3^*$	-183,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	-157,5
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^*$	-183,8
$1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^*$	-131,3
$1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	-157,5
$1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	-105,0
$1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^*$	-157,5
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^*$	-157,5
$1 \text{ C}_4\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^*$	-288,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ C}_4\text{H}_6 = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_9^*$	-288,8
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^*$	-52,5
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	-52,5
$1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-78,8
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	-52,5
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ 1-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-78,8

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-26,3
$1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_4\text{H}_6$	$6,25 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	-52,5
$1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	-26,3
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	-52,5
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-78,8
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 2-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-26,3
$1 \text{ i-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-131,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^*$	-131,3
$1 \text{ C}_8\text{H}_8(\text{STYR}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_9^*$	-210,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ C}_4\text{H}_5^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_7^*$	-367,6
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ H}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{13}^*$	52,5
$1 \text{ n-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	26,3
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	26,3
$1 \text{ i-C}_{10}\text{H}_{20} + 1 \text{ H}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{13}^*$	26,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	26,3
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-78,8
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{12} + 1 \text{ CH}_3^*$	-52,5
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{12}(\text{MGDN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	-105,0
$1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{12}(\text{MGDN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^*$	-26,3
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	-78,8
$1 \text{ 2-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) + 1 \text{ C}_4\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_9^*$	$-6,54 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ C}_5\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_9^*$	$-6,54 \cdot 10^3$
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	26,3
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ H}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	52,5
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	78,8
$1 \text{ 1-C}_7\text{H}_{14} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	26,3
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ H}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	52,5
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^*$	78,8
$1 \text{ 1-C}_8\text{H}_{16} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	78,8
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ H}^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	52,5
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	26,3
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^*$	78,8
$1 \text{ 1-C}_9\text{H}_{18} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^*$	78,8
$1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^*$	-78,8
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{11}^*$	-157,5
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^*$	-105,0
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_{13}^*$	-157,5
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{12}(\text{MCGEN}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_{15}^*$	-105,0
$1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_7\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{11}^* + 1 \text{ H}_2$	-105,0
$1 \text{ C}_7\text{H}_8 + 1 \text{ C}_4\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{11}^* + 1 \text{ H}_2$	-157,5

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ CH}_3\text{CON} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ CO} + 1 \text{ H}_2$	26,3
$1 \text{ CH}_3\text{CON} + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ CO} + 1 \text{ H}_2\text{O}$	26,3
$1 \text{ CH}_3\text{CON} + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ CO} + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-52,5
$1 \text{ CH}_3\text{CON} = 1 \text{ CO} + 1 \text{ CH}_4$	0,0
$1 \text{ CHCO}^* + 1 \text{ O}_2 = 1 \text{ OH}^* + 2 \text{ CO}$	-367,6
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4$	-472,6
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6$	-420,1
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-420,1
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-420,1
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4$	-446,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	-446,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10}$	-420,1
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10}$	-420,1
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$	-446,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ t-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$	-420,1
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-367,6
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10}$	-367,6
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$	-393,8
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	-420,1
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-393,8
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12}$	-367,6
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12}$	-367,6
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12}$	-367,6
$2 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ n-C}_4\text{H}_{10}$	-341,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12}$	-341,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12}$	-341,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-393,8
$2 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6$	-446,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-446,3
$2 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6$	-393,8
$2 \text{ OH}^* = 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-236,3
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CH}_3\text{O}^*$	-630,1
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ 1,3-C}_5\text{H}_8$	$-6,72 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10}$	-420,1
$2 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10}$	-393,8
$2 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14}$	$-1,81 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{12}$	-341,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{12}$	-393,8
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{11}^* = 1 \text{ n-C}_5\text{H}_{12}$	-420,1
$2 \text{ C}_4\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_{10}$	-656,4
$1 \text{ C}_5\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN})$	-472,6
$1 \text{ C}_5\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14}$	$-1,76 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_5\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14}$	$-1,76 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10}$	-341,3
$2 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14}$	$-1,65 \cdot 10^3$

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ 1,7-C}_8\text{H}_{14}$	$-1,73 \cdot 10^3$
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{12}$	-262,6
$1 \text{ C}_7\text{H}_7^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	-393,8
$1 \text{ C}_7\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_{10}$	-341,3
$2 \text{ C}_7\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_{14}\text{H}_{14}(\text{DIBEN})$	-262,6
$1 \text{ C}_8\text{H}_9^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_{10}$	-393,8
$2 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2$	-446,3
$1 \text{ C}_6\text{H}_5^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	-472,6
$1 \text{ C}_6\text{H}_5^* + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	-446,3
$1 \text{ C}_6\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_{10}$	-420,1
$1 \text{ C}_6\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ C}_8\text{H}_8(\text{STYR})$	-446,3
$1 \text{ C}_9\text{H}_9^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_9\text{H}_{10}(\text{AMS})$	-420,1
$1 \text{ C}_{13}\text{H}_{13}^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_{13}\text{H}_{14}(\text{TMN})$	-393,8
$2 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ n-C}_8\text{H}_{18}$	-341,3
$1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ n-C}_7\text{H}_{16}$	-341,3
$2 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ n-C}_6\text{H}_{14}$	-341,3
$2 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ 2-C}_6\text{H}_{14}$	-341,3
$1 \text{ i-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ i-C}_5\text{H}_{10}$	-315,1
$1 \text{ CO} + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CO}_2$	-761,4
$1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_2$	-577,6
$1 \text{ OH}^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2\text{O}$	-446,3
$2 \text{ OH}^* = 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-236,3
$2 \text{ O}^{**} = 1 \text{ O}_2$	-787,7
$2 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-262,6
$2 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-262,6
$1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-262,6
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 2 \text{ C}_2\text{H}_4$	-262,6
$2 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ C}_2\text{H}_6$	-236,3
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_4\text{H}_6$	-288,8
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ HCO}^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ CO}$	-446,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ HCO}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ CO}$	-420,1
$2 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8$	-315,1
$1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	-315,1
$1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6$	-262,6
$1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8$	-262,6
$1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-262,6
$1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-262,6
$1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_8$	-288,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ n-C}_4\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_6$	-288,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ i-C}_3\text{H}_7^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_6$	-262,6
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ v-C}_4\text{H}_9^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ 2-C}_4\text{H}_8$	-262,6
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ O}_2$	-288,8
$1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-315,1
$1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ H-CH=O}$	-341,3
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ O}_2$	-288,8

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CO} + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-420,1
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* = 1 \text{ CO} + 1 \text{ C}_2\text{H}_6$	-393,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-262,6
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ O}_2$	-236,3
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O}_2$	-341,3
$1 \text{ n-C}_3\text{H}_7^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_8 + 1 \text{ O}_2$	-236,3
$1 \text{ H}^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ O}_2$	-262,6
$2 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ O}_2$	-341,3
$1 \text{ OH}^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ O}_2$	-262,6
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}_4 + 1 \text{ O}^{**}$	157,5
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ OH}^*$	-288,8
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ CH}_2^{**} = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ H}^*$	-315,1
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ H}_2\text{O}$	78,8
$1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ HO}_2^*$	288,8
$1 \text{ CH}_3\text{O}^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ O}_2$	-157,5
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CO} + 1 \text{ OH}^*$	-603,9
$1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}^*$	-735,1
$1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}^{***} + 1 \text{ H}_2$	-78,8
$1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CH}^{***} + 1 \text{ OH}^*$	-262,6
$1 \text{ CH}_2^{**} + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ CH}^{***} + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-78,8
$1 \text{ CH}^{***} + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CO} + 1 \text{ H}^*$	-892,7
$1 \text{ CHCO}^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CO} + 1 \text{ HCO}^*$	-551,4
$1 \text{ CHCO}^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ HCO}^* + 1 \text{ CO} + 1 \text{ H}^*$	78,8
$1 \text{ C}_2\text{H}^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ CH}^{***} + 1 \text{ CO}$	-525,1
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ O}^{**}$	210,0
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ OH}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O}$	-262,6
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ CO} + 1 \text{ OH}^*$	-315,1
$2 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ O}_2 + 2 \text{ OH}^*$	-105,0
$1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ O}_2 + 1 \text{ OH}^*$	-446,3
$1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ O}^{**}$	-105,0
$1 \text{ HO}_2^* + 1 \text{ H}^* = 2 \text{ OH}^*$	-288,8
$1 \text{ OH}^* + 1 \text{ O}^{**} = 1 \text{ O}_2 + 1 \text{ H}^*$	-157,5
$1 \text{ OH}^* + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ O}^{**}$	183,8
$2 \text{ OH}^* = 1 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ O}^{**}$	183,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ HO}_2^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ H-CH=O} + 1 \text{ OH}^*$	-183,8
$1 \text{ C}_2\text{H}_3^* + 1 \text{ C}_4\text{H}_6 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8$	-52,5
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8(\text{MCPD})$	-78,8
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_2 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_5\text{H}_6(\text{CPD})$	-105,0
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_5\text{H}_8$	0,0
$1 \text{ C}_4\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN})$	-26,3
$1 \text{ C}_4\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_4(\text{MA}) = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	-262,6
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_4\text{H}_6 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN})$	-26,3
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{12}(\text{DMN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_{11}\text{H}_{10}(\text{MN})$	-52,5
$1 \text{ C}_{11}\text{H}_{10}(\text{MN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_{10}\text{H}_8(\text{N})$	-52,5
$1 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_2\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	-52,5

Реакция	Энтальпия реакции, кДж/моль
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{22}(\text{Tetralene}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 1-C}_4\text{H}_8 + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 + 1 \text{ C}_8\text{H}_9^*$	26,3
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_3\text{H}_6 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ 1,3-C}_6\text{H}_{10}$	52,5
$1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ 1-C}_5\text{H}_{10}$	-551,4
$1 \text{ C}_4\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_{10}\text{H}_8(\text{N})$	-26,3
$1 \text{ CH}_3^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	26,3
$1 \text{ C}_4\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_2\text{H}_2 = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	-262,6
$1 \text{ C}_5\text{H}_6(\text{CPD}) + 1 \text{ CH}_3^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	26,3
$1 \text{ C}_5\text{H}_6(\text{CPD}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	-157,5
$1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8 = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_6\text{H}_6$	-26,3
$1 \text{ cy-C}_7\text{H}_{10}(\text{MCGDN}) = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_7\text{H}_8$	-52,5
$1 \text{ C}_6\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ C}_8\text{H}_8(\text{STYR})$	26,3
$1 \text{ C}_6\text{H}_6 + 1 \text{ C}_4\text{H}_5^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ BC-C}_{10}\text{H}_{10}$	$2,99 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_6\text{H}_6 + 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ BC-C}_9\text{H}_{10}$	-26,3
$1 \text{ C}_8\text{H}_8(\text{STYR}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ BC-C}_{10}\text{H}_{10}$	$2,97 \cdot 10^3$
$1 \text{ BC-C}_9\text{H}_{10} = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ BC-C}_9\text{H}_8$	105,0
$1 \text{ BC-C}_{10}\text{H}_{10} = 1 \text{ H}_2 + 1 \text{ C}_{10}\text{H}_8(\text{N})$	$-3,02 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_4\text{H}_6 + 1 \text{ C}_2\text{H}_3^* = 1 \text{ H}^* + 1 \text{ cy-C}_6\text{H}_8$	-52,5
$1 \text{ C}_{15}\text{H}_{18}(\text{DMPN}) + 1 \text{ H}^* = 1 \text{ C}_3\text{H}_5^* + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{14}(\text{Tetralene})$	52,5
$1 \text{ C}_7\text{H}_{14}(\text{MCG}) = 1 \text{ C}_7\text{H}_{14}^{**}$	525,1
$1 \text{ i-C}_7\text{H}_{13}^* = 1 \text{ 3-C}_7\text{H}_{12}(\text{MGDN}) + 1 \text{ H}^*$	131,3
$1 \text{ C}_9\text{H}_{10}(\text{AMS}) = 1 \text{ C}_9\text{H}_9^* + 1 \text{ H}^*$	420,1
$1 \text{ C}_{12}\text{H}_{12}(\text{DMN}) = 1 \text{ Аценафтилен} + 4 \text{ H}^*$	$1,08 \cdot 10^3$
$3 \text{ C}_{10}\text{H}_8(\text{N}) + 1 \text{ C}_6\text{H}_6 = 1 \text{ Декациклен} + 12 \text{ H}^*$	$3,02 \cdot 10^3$
$1 \text{ Декациклен} + 6 \text{ H}^* = 3 \text{ Аценафтилен}$	$-1,37 \cdot 10^3$
$1 \text{ C}_{10}\text{H}_8(\text{N}) + 1 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ Аценафтилен} + 4 \text{ H}^*$	971,4
$2 \text{ C}_{10}\text{H}_8(\text{N}) + 2 \text{ C}_2\text{H}_4 = 1 \text{ Коронен} + 12 \text{ H}^*$	$2,63 \cdot 10^3$
$2 \text{ Аценафтилен} = 1 \text{ Цетрен} + 2 \text{ H}^*$	341,3

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Таблица Е.1 – Результаты элементного анализа образцов кокса из насосов пирогаза, полученных с действующего производства олефинов

№ п/п	Углерод, % масс.	Водород, % масс.
1	87,50	8,364
2	87,97	8,471
3	88,56	8,808
4	87,98	8,660
Среднее	88,00	8,576
Отклонение	0,43	0,197

Таблица Е.2 – Результаты элементного анализа образцов кокса из ЗИА, полученных с действующего производства олефинов

№ п/п	Углерод, % масс.	Водород, % масс.
1	97,91	0,597
2	97,98	0,565
3	98,77	0,533
4	97,96	0,547
Среднее	98,16	0,560
Отклонение	0,41	0,027