

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация работы установки выделения этан-этиленовой фракции из газов
пиролиза

Студент

Р.Ю. Лобанова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Аннотация

Тема бакалаврской работы «Оптимизация работы установки выделения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза».

Целью бакалаврской работы является оптимизация процесса выделения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза. Основные задачи работы заключаются в осуществлении и обосновании выбора технологии выделения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза, изучении основных физико-химических аспектов процесса, расчёте материального и теплового балансов процесса, представлении технологической схемы производства, а также в конструктивном расчете основного оборудования.

В работе представлены теоретические основы процесса пиролиза, включая механизм протекания, факторов влияющих на параметр данного процесса, различные схемы и режимы установок пиролиза, перспективные модификации пиролиза; технологическая схема и описание производства этан-этиленовой фракции из газов пиролиза; расчеты материальных и тепловых балансов производства, процесса горения топлива в печи пиролиза, радиантной и конвекционной камеры печи пиролиза, а также расчет закалочно-испарительного аппарата до оптимизации и после.

Бакалаврская работа выполнена на 77 страницах и содержит 4 рисунка, 24 таблицы, список используемой литературы из 24 источников, а также графическую часть на 3 листах формата А1.

Содержание

| | |
|---|----|
| Содержание | 3 |
| Введение | 5 |
| 1 Теоретическая часть | 7 |
| 1.1 Теоретические основы процесса пиролиза | 7 |
| 1.2 Параметры процесса пиролиза | 10 |
| 1.3 Технология процесса пиролиза | 14 |
| 1.4 Характеристика модификаций процесса пиролиза | 17 |
| 1.4.1 Пиролиз с применением катализаторов и инициаторов | 17 |
| 1.4.2 Пиролиз в присутствии водорода (гидропиролиз) | 18 |
| 1.4.3 Пиролиз в расплавах | 19 |
| 1.4.4 Прочие модификации пиролиза углеводородов | 20 |
| 2 Технологическая часть | 23 |
| 2.1 Характеристика сырья и готовой продукции | 25 |
| 2.2 Технологическая схема производства этан-этиленовой фракции из газов пиролиза | 27 |
| 3 Расчетная часть | 31 |
| 3.1 Материальный баланс производства | 31 |
| 3.2 Расчет основного оборудования | 34 |
| 3.2.1 Тепловой расчет трубчатой печи | 34 |
| 3.2.2 Расчет процесса горения | 38 |
| 3.2.3 Полезная тепловая нагрузка печи | 44 |
| 3.2.4 КПД печи, расход топлива | 47 |
| 3.2.5 Определение температуры дымовых газов, покидающих радиантную камеру | 48 |
| 3.3 Тепловой баланс печи пиролиза | 49 |
| 3.4 Расчет радиантной камеры | 50 |
| 3.5 Расчет конвекционной камеры | 55 |
| 3.5.1 Змеевик для нагрева паробензиновой смеси от 175 °С до 507 °С | 55 |

| | |
|---|----|
| 3.5.2 Змеевик для химически очищенной воды | 59 |
| 3.5.3 Змеевик для нагрева и испарения от 100 °С до 175 °С бензиновой фракции | 62 |
| 3.6 Расчет закалочно-испарительного аппарата (ЗИА) до оптимизации .. | 64 |
| 3.7 Расчет закалочно-испарительного аппарата (ЗИА) после оптимизации | 70 |
| 3.8 Расчет вспомогательного теплообменника Т-2 | 71 |
| Заключение | 75 |
| Список используемой литературы | 76 |

Введение

Развитие химической промышленности за несколько последних десятилетий характеризуется увеличением производства продуктов органического синтеза на основе использования природного газа, а также углеводородов, получаемых при добыче и переработке нефти [17].

Наиболее характерными чертами развития современной промышленности химической переработки нефти и газа является сохранение главенствующей роли процессов пиролиза в составе нефтехимических предприятий, максимальное укрупнение мощностей установок пиролиза и стремление к применению наиболее доступных и дешевых видов сырья - газойлей, вакуумных отгонов и других тяжелых нефтепродуктов и сырых нефтей, сопровождающиеся интенсивными поисками новых способов пиролиза, разработкой оригинальных методов и усовершенствованием существующих процессов [7].

В нефтяной и нефтехимической промышленности широкое распространение получил процесс пиролиза нефтяного сырья для получения низших алкенов (олефинов), в большой степени для получения этилена. Этилен является ценным базовым сырьем, мономером для синтеза важных продуктов нефтехимии и широкого народного потребления [4].

Пиролиз – головной процесс современного многотоннажного нефтехимического производства для получения низших олефинов: этилен, пропилен и другие. Данные полупродукты являются основным сырьем нефтехимического получения широкой линейки продукции волокон, синтетических пластмасс, каучуков и другие.

На базе этилена производится по крайней мере десятков крупнотоннажных нефтегазохимических продуктов, которые, в свою очередь, являются источником для получения сотен и тысяч конечных продуктов нефтегазохимии и изделий из них. По уровню производства этилена судят о степени развития нефтегазохимии, о том, насколько далеко ушли те или иные

нефтегазодобывающие страны от сырьевой модели развития экономики.

Технология производства этилена включает стадии пиролиза различных видов сырья в трубчатых печах в присутствии водяного пара, закалки и компрессии полученного пирогаза и газоразделения [9].

«Ситуация с производством этилена в России такова, что мощности по производству этилена еще с советских времен практически не росли, а по масштабам потенциальной сырьевой базы российский нефтегазохимический комплекс принадлежит к числу наиболее богатых сырьем» [11].

Согласно данным интернет-ресурсов выработка этилена на пиролизных установках России составила 2783,4 тыс. т/год [11]. Для сравнения, Российская Федерация в 2005 г занимала 10 место среди крупнейших стран-производителей этилена с мощностью 2,8 млн. т/год., первое место занимали США с годовой мощностью по этилену 27,6 млн. т/год. А в 2015 г. 10 место по объемам выпуска этилена заняла Тайвань с производительностью по продукту 4,5 млн. т/год.

Актуальность выбранной темы бакалаврской работы заключается в необходимости увеличения мощностей производства этилена в нашей стране, что позволило бы России существенно приблизиться к мировым лидерам по производству этилена, что особо важно при непрерывном росте спроса на данный вид сырья.

Целью данной работы является оптимизация работы установки выделения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза.

Задачи работы:

- Увеличение производительности на 10% без замены действующего оборудования;
- Выполнение материальных, тепловых и конструктивных расчетов используемого в процессе технологического оборудования на повышенной нагрузке.

1 Теоретическая часть

1.1 Теоретические основы процесса пиролиза

Пиролиз – это процесс глубокого расщепления углеводородных соединений под действием высоких температур. Для пиролиза используется различное сырье: жидкое или газообразное, легкое или тяжелое. Однако основной целью процесса пиролиза является получение этилена с максимальным выходом.

За рубежом процесс пиролиза называется Steam Cracking – парокрекинг или крекинг в присутствии пара.

Химические реакции, протекающие при пиролизе углеводородного сырья, условно можно разделить на два типа:

- Первичные;
- Вторичные.

К первичным реакциям относятся целевые реакции разложения углеводорода с образованием метана, этена, пропена, водорода и других олефинов.

К вторичным реакциям относятся побочные реакции, которые нежелательны в процессе пиролиза. К ним относятся конденсация отдельных молекул (димеризация, тримеризация, полимеризация) с образованием высокомолекулярных соединений, дальнейшее разложение алкенов до других непредельных соединений (алкины, алкадиены) и углерода, гидрирование и дегидрирование олефинов с образованием алканов, алкенов, алкадиенов, ацетилен и его производных, а также реакции образования более стабильных молекул (аренов, циклодиенов и др.)

Описанные выше реакции при пиролизе углеводородом протекают одновременно, вследствие этого при проведении данного процесса необходимо обеспечить определенные условия технологического режима для минимизации протекания вторичных реакций [17].

Парафины, нафтеновые и высшие олефиновые углеводороды термодинамически нестабильны при высоких температурах. Вероятность протекания процесса определяется энергией Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH – тепловой эффект реакции, кДж/моль;

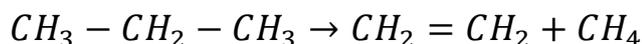
T – температура реакции, К;

ΔS – изменение энтропии системы, кДж/моль.

При значении $\Delta G < 0$, реакция протекает самопроизвольно. Парафины ряда C_2 и выше с точки зрения термодинамики процесса могут разлагаться на элементарный углерод и водород при температуре 500-800 К, а нафтены и олефины разлагаются при более низких температурах. Среди углеводородов низшего ряда наиболее стабильны метан, ацетилен, этилен и пропилен, однако этилен и пропилен могут вступать в реакции присоединения по двойной связи.

Первичные реакции расщепления парафинов могут идти в двух вероятных направлениях:

Разрыв цепи по связи С-С с образованием непредельного и предельного углеводородов:



Разрыв цепи по связи С-Н с образованием непредельного углеводорода и водорода:

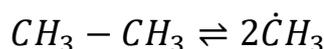


Энергия разрыва связи С-С меньше, чем для связи С-Н, поэтому первое направление с точки зрения термодинамики более вероятно. Так, например, при пиролизе этана в большей степени протекает дегидрирование, а при

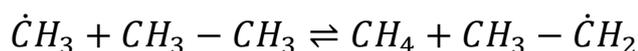
пиролизе парафинов C_3 и выше преобладают реакции расщепления.

Реакции разрыва цепи по связям С-С и С-Н протекают с поглощением тепла и увеличением объема. Следовательно, по принципу Ле-Шателье, более благоприятны для протекания процесса высокие температуры и низкие давления. Пиролиз углеводородов протекает по радикально-цепному механизму. В качестве примера рассмотрим механизм пиролиза этана:

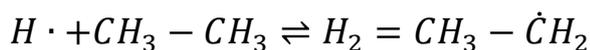
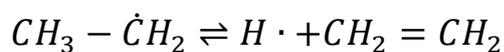
- Инициирование цепи:



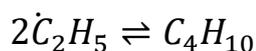
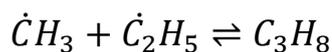
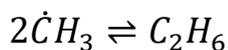
- Передача цепи:



- Продолжение цепи:



- Обрыв цепи (рекомбинация радикалов):



1.2 Параметры процесса пиролиза

Основное влияние на конечный результат пиролиза оказывают следующие параметры процесса:

- Вид используемого сырья;
- Температура процесса пиролиза;
- Время контакта;
- Парциальное давление

Рассмотрим влияние каждого фактора на процесс пиролиза и его результаты. Наиболее предпочтительным видом сырья для получения олефинов являются парафины. Также парафины нормального строения предпочтительны, так как обладают меньшей термической стабильностью. Изоалканы содержат одинаковое количество водорода, как и n-алканы, но при проведении пиролиза образуется больше газообразных парафинов, в первую очередь метан, и снижается выход алкенов состава C_2 и C_3 , но в тоже время увеличивается выход алкенов состава C_4 и водорода [24].

Выход различных продуктов при разложении газообразного и жидкого сырья при пиролизе представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Разложение газообразного и жидкого сырья при пиролизе

| Продукты пиролиза | Выход (% масс.) при пиролизе различного сырья | | | | | | |
|-------------------|---|----------|----------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | C_2H_6 | C_3H_8 | n- C_4H_{10} | Прямогонный бензин (40-180 °C) | Бензин рафинат (50-150 °C) | Атмосферный газойль (230-360 °C) | Вакуумный газойль (370 - 470 °C) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| H_2 | 3,5 | 1,2 | 1,2 | 0,9 | 1,0 | 0,6 | 0,4 |
| CH_4 | 5,0 | 24,6 | 21,7 | 16,8 | 19,1 | 10,8 | 9,1 |
| CO, CO_2, H_2S | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | - | - |
| C_2H_2 | 0,5 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| C_2H_4 | 47,6 | 36,2 | 34,9 | 27,5 | 24,8 | 23,0 | 16,6 |

Продолжение таблицы 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| C ₂ H ₆ | 37,2 | 6,5 | 4,7 | 4,1 | 4,5 | 3,6 | 4,4 |
| C ₃ H ₄ | - | - | - | 0,3 | 0,2 | 0,7 | 0,5 |
| C ₃ H ₆ | 0,9 | 14,2 | 16,5 | 13,0 | 15,8 | 14,5 | 13,3 |
| C ₃ H ₈ | - | - | - | 0,56 | 0,3 | 0,4 | 1,0 |
| C ₄ H ₆ | 1,2 | 1,3 | 1,6 | 4,2 | 3,5 | 4,1 | 4,1 |
| C ₄ H ₈ | - | - | - | 3,1 | 4,2 | 4,7 | 5,1 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,1 | 0,1 | 5,0 | 0,4 | 0,3 | 0,09 | 0,1 |
| Бензол | 1,2 | 2,3 | 3,4 | 6,9 | 5,6 | 5,2 | 3,1 |
| Бензин | 3,1 | 6,6 | 9,9 | 16,3 | 14,0 | 11,9 | 14,0 |
| Тяжелое масло (выше 200 °C) | 3,1 | 6,6 | 9,9 | 6,5 | 6,2 | 20,14 | 22,3 |
| Степень конверсии сырья за проход, % | 60 | 70-90 | 90 | 85-90 | - | - | - |

Суммарный выход олефинов уменьшается по мере утяжеления фракционного состава сырья, так как оно обедняется водородом.

«В качестве сырья для пиролиза используют бензины-ректификаты каталитического риформинга. В них содержится не менее 50-60% масс. изопарафинов и они обладают высокой термической стабильностью в сравнении с прямогонным бензином. Всё это обуславливает необходимость введения технологического процесса при более высоких температурах. При этом увеличивается выход метана, уменьшается выход олефинов и увеличивается образование кокса» [23].

Для уменьшения влияния перечисленных выше факторов при пиролизе бензина-ректификата добавляют прямогонный бензин.

При пиролизе газойля выход этилена уменьшается и увеличивается выход жидких продуктов. При пиролизе дистиллятов, содержащих соединений с ароматическим кольцом, выход этилена и газовой фракции снижается, а в жидкой фазе продуктов пиролиза снижается общая масса моноциклических ароматических углеводородов.

Сравнивая различные процессы переработки нефтегазовых фракций, процесс пиролиза является наиболее «жестким» по температурным режимам. Пиролиз углеводородов проводят при достаточно высоких температурах 750-900°C и низком давлении. Давление на выходе из трубчатой печи составляет от 0,3 атм до 2 атм. Более идеальным условием проведения процесса пиролиза углеводородов является большее снижение давления. Также для снижения парциального давления углеводородов в реакционную массу добавляется перегретый водяной пар. Оптимальный расход перегретого водяного пара составляет 0,2-0,3 на 1 кг сырья, подвергаемого пиролизу, при пиролизе бензиновых фракций – до 0,6 кг на 1 кг сырья [16].

Необходимая температура сырья на входе в реакционную зону трубчатой печи составляет 500-600°C, для уменьшения энергетических затрат в нагревательной части основного пиролизного оборудования. Температура дымовых газов в радиантной камере трубчатой печи составляет 1700-1900°C. Регулировка теплонапряженности топочного пространства трубчатой печи осуществляется интенсивностью работы горелочных устройств с целью обеспечения необходимого температурного градиента по длине змеевика [1].

Распределение температур по длине радиантного змеевика оказывает значительное влияние на выход и состав продуктов пиролиза.

Температурный профиль печного змеевика представлен на рисунке 1.

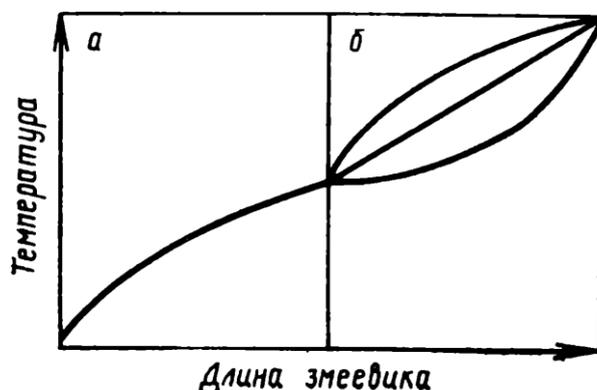


Рисунок 1 – Температурный профиль печного змеевика: а – конвекционная камера; б – радиантная камера

Графики функций изменения температуры по длине змеевика могут быть выпуклыми, вогнутыми или прямолинейными. При выгнутом изображении температурного профиля в продуктах пиролиза снижается количество этилена, увеличивается количество пропилена и углеводородов состава C_4 . Это объясняется тем, что реакционная масса пребывает в зоне высоких температур сравнительно небольшое время. В случае выпуклого профиля изменения температур в трубчатой печи сырье находится в области повышенных температур более длительное время наблюдается обратная картина: увеличивается содержание этилена в реакционных продуктах и уменьшается содержание углеводородов C_3 и C_4 . Прямолинейное изменение температуры по длине змеевика в трубчатой печи менее распространенный случай, так как для получения этилена требуется более высокая температура на выходе из печи в сравнении с выпуклым температурным профилем [2].

Также влияние температурного профиля по длине змеевика на выход основных продуктов при пиролизе бензина представлено в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние температурного профиля по длине змеевика на выход основных продуктов при пиролизе бензина

| Показатели | Температура на выходе, °C | | | |
|--|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 888 (линейный) | 886 (выгнутый) | 898 (линейный) | 867 (выпуклый) |
| Степень разбавления сырья паром, % (масс.) | 50 | 51 | 50 | 49 |
| Время реакции, с | 0,26 | 0,27 | 0,26 | 0,26 |
| Выход, % (масс.) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| -H ₂ | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 1,0 |
| -CH ₄ | 16,1 | 14,3 | 17,0 | 18,7 |
| -C ₂ H ₄ | 29,8 | 28,3 | 29,2 | 29,5 |
| -C ₃ H ₆ | 13,8 | 15,0 | 12,6 | 10,9 |
| -C ₄ H ₆ | 4,7 | 5,3 | 4,4 | 3,6 |
| -C ₄ H ₈ | 3,3 | 4,6 | 2,6 | 1,9 |
| -C ₅ и выше | 25,8 | 25,0 | 26,9 | 28,5 |

Для обеспечения высокого выхода этилена требуется высокая температура и короткое время контакта [18]. Зависимость выхода этилена и прочих олефинов от времени контактно и температуры представлена в таблице 3.

Таблица 3 - Зависимость выхода этилена и прочих олефинов от времени контактно и температуры

| Показатели процесса | Значение параметров | | | |
|-----------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|
| | 1,2 | 0,7 | 0,4 | 0,1 |
| Время контакта, сек | 788-801 | 816-843 | 843-871 | 899-921 |
| Температура на выходе из печи, °С | 23,0 | 25,9 | 29,3 | 33,3 |
| Выход этилена, % | 33,8 | 42,4 | 45,7 | 49,8 |
| Выход прочих олефинов, % | | | | |

Как видно из данных представленных выше в таблице 2, при времени контакта не более 0,3 секунд и температуре выше 870 °С обеспечивается общий выход этилена, который составляет более 30% [17].

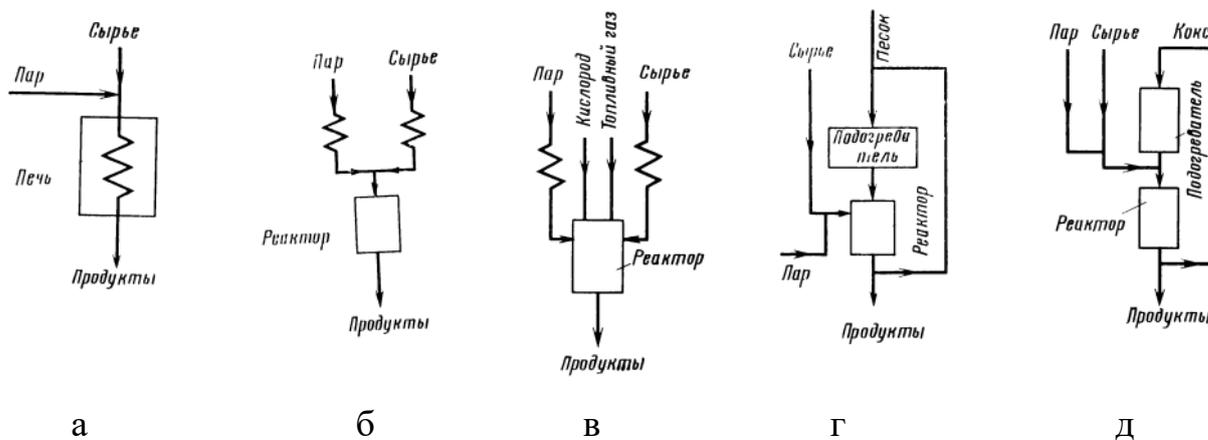
1.3 Технология процесса пиролиза

Проведение процесса пиролиза требуется значительный расход энергии и тепла. По способу подвода теплоты процесс пиролиза можно быть исполнен с внешним обогревом или внутренним [22].

Выделяют следующие схемы и режимы установок пиролиза для получения олефинов:

- Пиролиз в трубчатых печах;
- Гомогенный пиролиз;
- Автотермический пиролиз;
- Пиролиз с твердым теплоносителем.

Принципиальные схемы перечисленных выше установок представлены на рисунке 2.



а – пиролиз в трубчатых печах; б – гомогенный пиролиз; в – автотермический пиролиз; г – пиролиз с твердым теплоносителем (песок); д – пиролиз с твердым теплоносителем (кокс)

Рисунок 2 – Принципиальные схемы и режимы установок пиролиза для получения олефинов

Конструкция трубчатых печей с внешним обогревом наиболее распространенная.

Внутренний подвод тепла реализуется следующими способами:

- Контакт сырья с нагретым теплоносителем. В качестве твердого теплоносителя применяется песок или кокс. Технологический процесс может быть периодическим или циклическим;
- Сжигание сырья с кислородом в зоне реакции (окислительный или автотермический пиролиз);
- Контакт сырья с перегретым водяным паром (гомогенный пиролиз) или с перегретыми газами.

Недостатки установок пиролиза с внутренним подводом тепла:

- высокая энергоемкость;
- высокий удельный расход сырья;
- конструктивная сложность технологического оформления процесса;

- высокая стоимость;
- повышенное содержание вредных примесей в пиролизном газе.

Описание и сравнение различных схем установок пиролиза представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика схем пиролиза для получения олефинов

| Параметр | Пиролиз в трубчатых печах | Гомогенный пиролиз | Автотермический пиролиз | Пиролиз с твердым теплоносителем | |
|-------------------------------|---|-----------------------------------|---|---|------|
| | | | | песок | кокс |
| Метод передачи тепла | Через стенку | Смешения сырья с перегретым паром | Непосредственный контакт сырья с продуктами горения | Непосредственный контакт сырья с твердым теплоносителем | |
| Сырье | Этан, пропан, легкий и тяжелый бензины, керосино-газойлевые фракции, вакуумные дистилляты | Легкий бензин, нефть | Легкий бензин, нефть | Нефть, нефтяные остатки | |
| Массовое отношение пар: сырье | (0,2÷1):1 | (2÷2,5):1 | 2:1 | (0,7÷1):1 | - |
| Конечная температура, °С | 750-850 | 720-750 | 800 | 720-850 | 700 |
| Время контакта, с | 0,1-0,5 | 1-2 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 0,4-0,6 | 3-4 |

Для увеличения выхода олефинов необходимо идеальное регулирование температуры и времени контакта. Также необходимо, что продукты пиролиза с исходным сырьем не смешивались, так как в противном случае возможно увеличение смолистых соединений и вторичное разложение продуктов. Перечисленные выше условия лучше всего обеспечивается в трубчатых печах [17,19].

1.4 Характеристика модификаций процесса пиролиза

Усовершенствование процесса пиролиза и аппаратного оформления технологии является важной задачей. За последние годы появилось много различных публикаций на тему разработки новых систем пиролиза углеводородов, но данные системы находятся в стадии научно-исследовательских работ или опытной проверки [19] - [20].

1.4.1 Пиролиз с применением катализаторов и инициаторов

Использование катализаторов позволяет снизить энергию активации процесса пиролиза, увеличить селективность, его скорость и выход целевых продуктов, уменьшить вторичные реакции и снизить температуру процесса. В качестве катализаторов пиролиза могут использоваться следующие соединения: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , KVO_3 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Сравнение процесса каталитического и обычного пиролиза приведено в таблице 5.

Таблица 5 – Каталитический и обычный пиролиз углеводородного сырья

| Показатели | Прямогонный бензин (30-150 °С) | | Бензин-ректификат (35-105 °С) | |
|--|-----------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| | Каталитический пиролиз | Обычный пиролиз | Каталитический пиролиз | Обычный пиролиз |
| Температура, °С | 800 | 800 | 770 | 770 |
| Время контакта, с | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |
| Массовое соотношение пар:сырье | 1:1 | 1:1 | 1,5:1 | 1,5:1 |
| Выход, % (масс.) на сырье | | | | |
| H_2+CH_4 | 19,5 | 8,0 | 18,8 | 14,1 |
| C_2H_4 | 36,0 | 20,0 | 35,0 | 25,0 |
| C_3H_6 | 16,6 | 12,1 | 17,2 | 14,9 |
| C_4H_8 | 5,3 | 5,5 | 4,4 | 7,2 |
| C_4H_6 | 5,4 | 3,7 | 3,0 | 4,8 |
| Всего непредельных C_2 - C_4 | 63,3 | 41,3 | 60,0 | 51,9 |
| Селективность | 0,371 | 0,25 | 0,36 | 0,353 |

Из данных таблицы 5 следует, что каталитический пиролиз дает возможность обеспечения большей глубины разложения сырья при более низкой температуре, но при этом не обеспечивает более высокой селективности.

Также имеются результаты лабораторных работ направленных на исследование влияния инициаторов на процесс пиролиза. В качестве инициатора используются галогеноводороды, перекись водорода и пероксид лаурила.

В таблице 6 представлены результаты пиролиза прямогонного бензина в присутствии инициаторов, соотношение пар: сырье равно 1:1, время контакта 0,2 с.

Таблица 6 – Пиролиз прямогонного бензина в присутствии гомогенных инициаторов

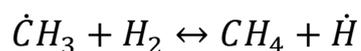
| Добавка | Количество добавки % масс. на сырье | t, °C | Выход продукта пиролиза, % (масс.) на сырье | | | | | | | |
|-------------------------------|--|-------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|---|-----|
| | | | H ₂ + CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₆ | C ₄ H ₈ | C ₄ H ₆ | Всего газа | Непре- дельные C ₂ -C ₄ | C |
| Без добавки | - | 840 | 14,2 | 25,5 | 11,6 | 6,6 | 4,5 | 67,0 | 49,5 | 0,7 |
| HCl | 0,001 | 800 | 16,1 | 36,6 | 13,6 | 2,9 | 6,1 | 70,1 | 60,7 | 0,5 |
| HBr | 0,002 | 840 | 17,4 | 43,6 | 8,3 | 1,4 | 4,3 | 79,5 | 59,5 | 0,4 |
| HI | 0,005 | 840 | 18,2 | 40,0 | 8,9 | 1,7 | 6,1 | 80,2 | 58,5 | 0,2 |
| H ₂ O ₂ | 0,010 | 840 | 19,5 | 41,9 | 8,7 | 1,6 | 5,8 | 82,3 | 61,0 | 0,3 |
| Пероксид лаурил | 0,010 | 840 | 17,6 | 38,5 | 10,2 | 3,0 | 5,1 | 79,6 | 58,3 | 0,1 |

Как видно из таблицы 6, что инициаторы ускоряют разложение олефинов с образованием этилена. При этом целесообразнее использовать галогеноводороды, так как их расход меньше более чем в 2 раза по сравнению с перекисями [17].

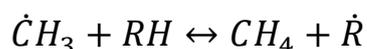
1.4.2 Пиролиз в присутствии водорода (гидропиролиз)

Гидропиролиз заключается в замене части водяного пара водородом.

Химизм гидропиролиза заключается в том, что водород образует радикал H по реакции:



Метильный радикал замещается более активным радикалом водорода. С реакцией описанной выше конкурирует реакция:



Результаты исследований по пиролизу в присутствии водорода представлены в таблице 7, температура 850 °С, длительность реакции 0,3 с.

Таблица 7 – Влияние разбавления сырья водородом на выходе этилена и пропилена при пиролизе бензина

| Разбавитель | Мольное соотношение разбавителя и сырья | Выход, % масс. на сырье | | | |
|---------------|---|-------------------------|--------|-------|------|
| | | Этилен | Пропен | Метан | Этан |
| Водяной пар | 4:1 | 28,0 | 8,0 | 11,0 | 2,0 |
| Водород | 2:1 | 32,0 | 13,0 | 18,0 | 4,0 |
| Водород | 4:1 | 33,0 | 7,0 | 21,0 | 5,5 |
| Водород | 10:1 | 38,0 | 4,0 | 24,5 | 7,0 |
| Водород+метан | 2:1 и 2:1 | 32,0 | 5,0 | 11,5 | 4,0 |

При разбавлении сырья водородом выход этилена возрастает, выход пропилена и бутилена несколько уменьшается, значительно уменьшается образование кокса. Наряду с разложением в присутствии водорода идет диспропорционирование высших олефинов в низшие, а также гидрирование, при этом с увеличением мольного соотношения водород: сырье роль реакций гидрирования [21].

1.4.3 Пиролиз в расплавах

«Процесс пиролиза в расплавленных теплоносителях привлекал внимание исследователей в связи с тем, что применение расплавов сулило следующие преимущества: непрерывность процесса, простота нагрева

теплоносителя и поддержания теплового режима, возможность переработки жидкого и газообразного сырья без смешения с водяным паром и др. Однако из-за малой изученности этот процесс до настоящего времени не получил промышленного применения. В качестве теплоносителя использовали расплавленный свинец, смеси солей и других» [17].

1.4.4 Прочие модификации пиролиза углеводородов

Имеется информация о разработке процесса Millisecond (миллисеконд), в котором температура на выходе из печи составляет 900-930°C, время контакта 0,03-0,1 с. При этом применяются печи, в которой змеевиковые трубы малого диаметра, соединенные коллектором без калачей.

Использование специальной конструкции печи и определенных режимных параметров процесса пиролиза позволяет повысить выход этилена с 28% (масс.) при обычном жестком режиме до 31,8% (масс.) [7].

В патенте [13] представлен способ окислительного пиролиза жидких и газообразных углеводородов.

Данный способ окислительного пиролиза углеводородов включает в себя подогрев сырья и парокислородной смеси, горение углеводородов парах парокислородной смеси в специальном реакторе, резкое охлаждение полученных продуктов неполного сгорания. Температура продуктов составляет 1100-1250°C. Выход этилена и пропилена в продуктах пиролиза составляет от 30 до 45% по массе.

В патенте [14] представлен способ пиролиза этанового сырья и сжиженных углеводородов в присутствии водяного пара при массовом соотношении сырье : водяной пар, равном 0,3-0,4, при температуре 800-850°C.

«Массовое соотношение этанового сырья и сжиженных углеводородов выдерживают в пределах 75-95:5-25, а в поток водяного пара дополнительно вводят диметилизопропаноламин, диметилэтанолламин, диэтиламин, диэтанолламин, моноэтанолламин или их смеси в количестве 0,0001-0,0005 мас.% от сырья пиролиза, при этом в качестве сжиженных углеводородов используют пропан, бутан или их смеси» [14].

Технический результат - обеспечение высокого стабильного выхода этилена при совместном пиролизе этана и сжиженных углеводородов (пропан, бутан или их смеси), расширение сырьевой базы и снижение процесса коксообразования.

В патенте [15] описан способ получения низших олефинов, включающий предварительный термический пиролиз бензиновой фракции в змеевиках трубчатой печи с получением углеводородного продукта и аморфного кокса с последующим термическим пиролизом легкого углеводородного сырья в тех же змеевиках трубчатой печи.

При этом предварительный термический пиролиз бензиновой фракции проводят при температуре $760\div 835^{\circ}\text{C}$ и массовом соотношении бензиновая фракция : водяной пар = $1,0:0,3\div 0,9$ в течение $24\div 360$ ч; причем предварительный пиролиз бензиновой фракции проводят в 2 этапа: первоначально при температуре $760\div 815^{\circ}\text{C}$ в течение $12\div 120$ ч, а затем при температуре $815\div 835^{\circ}\text{C}$ в течение $12\div 240$ ч, а последующий пиролиз легкого углеводородного сырья проводят при температуре $780-855^{\circ}\text{C}$ и массовом соотношении легкое углеводородное сырье: водяной пар = $1,0:0,3\div 0,9$. Суммарный выход этилена и пропилена из легкого углеводородного сырья составляет 40-50 масс. %.

Также в настоящее время появилась тенденция подавать этан в печи пиролиза бензина, где за счет водородных радикалов, образующихся при распаде этана, ускоряется распад бензина и, следовательно, этан действует как инициатор, а первоначальный распад более термостабильного этана инициируется радикалами, образующимися при распаде бензина [2].

Вывод теоретической части

Исходя из представленного литературного обзора, основными параметрами, которые влияют на конечный результат пиролиза являются: вид используемого сырья, температура процесса пиролиза, время контакта, парциальное давление. Наиболее предпочтительным сырьём для получения этилена является бензиновая фракция.

При времени контакта не более 0,3 секунд и температуре выше 870 оС обеспечивается общий выход этилена, который составляет более 30%.

Проведение процесса пиролиза требует значительный расход энергии и тепла, поэтому по способу подвода теплоты процесс пиролиза можно быть исполнен с внешним обогревом или внутренним

При всем многообразии технологического оформления процесса пиролиза, наиболее предпочтительным является пиролиз в трубчатых печах, где обеспечивается идеальное регулирование температуры и времени контакта для увеличения выхода олефинов. Стоит также отметить усовершенствование процесса пиролиза и аппаратного оформления технологии является важной задачей и на сегодняшний день существуют различные модификации процесса пиролиза.

2 Технологическая часть

«В настоящее время практически единственным промышленным методом пиролиза является пиролиз в трубчатых печах, представляющий собой змеевиковые реакторы с внешним обогревом» [2].

С экономической точки зрения на получение этилена влияют следующие факторы:

- Физико-химические свойства перерабатываемого сырья;
- Технологические параметры и способ проведения пиролиза;
- Мощность установки;
- Ценность и использование побочных продуктов;
- Стоимость исходного сырья, топлива, энергии и побочной продукции.

Рассмотрим влияние качества и состава сырья на себестоимость получаемого этилена. Влияние типа исходного перерабатываемого сырья на необходимые капиталовложения видно из следующих цифр:

- этан – 80%;
- пропан – 90%;
- бензин -100%;
- керосин-газойлевая фракция – 110%;
- вакуумный газойль – 125%.

Данные цифры показывают, что с увеличением молекулярной массы сырья наблюдается увеличение перерабатываемого сырья.

Однако с утяжелением перерабатываемого сырья увеличивается количество побочных продуктов сырья и, следовательно, будет увеличиваться доход от реализации данных побочных продуктов.

В таблице 8 показан выход побочных продуктов при пиролизе различного сырья.

Таблица 8 – Выход побочных продуктов при пиролизе различного сырья

| Продукты | Выход, кг на 100 кг этилена | | | | | |
|---|-----------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| | Пиролиз этана | Пиролиз пропана | Пиролиз широкой бензиновой фракции | | | Пиролиз атмосферного сырья |
| | | | При высокой жесткости | При средней жесткости | При низкой жесткости | |
| Пропилен | 1,7 | 32,2 | 38,0 | 47,5 | 54,6 | 52,0 |
| Бутадиен | 0,0 | 6,1 | 13,7 | 15,2 | 16,7 | 16,3 |
| Бензол, толуол, ксилол | 0,0 | 7,4 | 45,5 | 47,5 | 37,2 | 42,7 |
| Углеводороды C4 | 6,0 | 4,3 | 12,4 | 17,9 | 24,1 | 17,3 |
| Бензин | 0,3 | 9,4 | 35,4 | 48,5 | 61,6 | 37,5 |
| Сухой газ | 17,0 | 62,6 | 56,0 | 54,0 | 51,5 | 45,4 |
| Котельное топливо | 0,0 | 0,0 | 17,5 | 12,5 | 8,9 | 78,0 |
| Всего продуктов (включая 100кг этилена) | 125,0 | 222,0 | 318,5 | 337,5 | 354,6 | 389,2 |

В таблице 9 показана цена побочных продуктов, образующихся при пиролизе различного сырья.

Таблица 9 – Цена побочных продуктов, образующихся при пиролизе различного сырья на 100 кг этилена

| Продукты | Цена, условная единица | | | | | |
|-------------------------|------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| | Пиролиз этана | Пиролиз пропана | Пиролиз широкой бензиновой фракции | | | Пиролиз атмосферного сырья |
| | | | При высокой жесткости | При средней жесткости | При низкой жесткости | |
| Пропилен | 2 | 29 | 38 | 43 | 49 | 47 |
| Бутадиен | - | 10 | 22 | 24 | 27 | 26 |
| Бензол, толуол, ксилолы | - | 5 | 32 | 29 | 26 | 30 |
| Всего | 2 | 44 | 92 | 96 | 102 | 103 |

По данным таблицы 9 наиболее перспективным сырьем является газойль, а бензин находится на втором месте.

«Выход этилена и суммы ненасыщенных углеводородов при использовании газойлей в качестве сырья значительно меньше, чем при использовании бензина, выход кокса больше. Это объясняется более высоким содержанием в газойлях ароматических углеводородов (до 30—50 %), преимущественно би- и полициклических и соответственно более низким соотношением водород: углерод. Для повышения выхода этилена и других ненасыщенных углеводородов газойли подвергают гидрооблагораживанию или гидрокрекингу. Такие газойли дают выход этилена при пиролизе примерно такой же, как бензин. Необходимо, однако, отметить, что пиролиз газойлей в технологическом отношении сложнее, чем пиролиз прямогонных бензинов» [2].

Рассматривая возможность использования этана в качестве сырья для пиролиза, то на 10% больше капиталовложения и на 50% больше эксплуатационные затраты по сравнению с переработкой бензина. Также себестоимость этилена, получаемого пиролизом этана на 20-30% больше, чем из бензина.

Исходя из проведенного литературного обзора, можно сделать вывод о том, что технологический процесс пиролиза предпочтительно проводить при малом времени контакта, высокой температур и низком парциальном давлении газообразных углеводородов, а из экономических соображений – наиболее выгодным сырьем для получения этилена является бензин.

По литературным данным производительность современных установок пиролиза бензина составляет от 10 до 30-35 т/ч.

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Исходное сырье для получения этан-этиленовой фракции является бензиновая фракция нефти. Бензиновая фракция нефти представляет собой

сложную смесь углеводородов (до C₁₁) различного строения. В основном в состав бензиновых фракций нефти входят нормальные и изомерные углеводороды парафинового ряда состава C₅ – C₈. Среди нафтеновых углеводородов в наибольшем количестве содержатся метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, среди ароматических углеводородов – бензол, толуол, этилбензол.

Компонентный состав бензиновой фракции представлен в таблице 10 [10].

Таблица 10 – Состав бензиновой фракции

| Компонент | % масс. |
|------------------------|---------|
| Циклопентан | 0,4 |
| 2,2-Диметилбутан | 0,33 |
| 2,3-Диметилбутан | 0,66 |
| 2-Метилпентан | 3,27 |
| 3-Метилпентан | 3,03 |
| н-Гексан | 15,79 |
| Метилциклопентан | 7,6 |
| 2,2-Диметилпентан | 0,42 |
| 2,4-Диметилпентан | 0,41 |
| Циклогексан | 6,23 |
| 1,1-Диметилциклопентан | 1,42 |
| 2,3-Диметилпентан | 5,63 |
| 2-Метилгексан | 2,25 |
| 3-Диметилциклопентан | 13,67 |
| 3-Метилгексан | 4,47 |
| 3-Этилпентан | 0,53 |
| н-Гептан | 19,92 |
| Метилциклогексан | 10,03 |
| Бензол | 1,25 |
| Метилбензол | 0,35 |
| Этилбензол | 2,34 |
| Всего | 100 |

Физико-химические показатели этилена представлены в таблице 11 [6].

Таблица 11– Физико-химические показатели товарного этилена

| Наименование показателя | Норма |
|---|--------|
| 1 Объемная доля этилена, %, не менее | 99,9 |
| 2 Объемная доля пропилена, %, не более | 0,005 |
| 3 Объемная доля метана и этана, %, не более | 0,1 |
| 4 Объемная доля ацетилена, %, не более | 0,001 |
| 5 Объемная доля диеновых углеводородов (пропадиена и бутадиена), %, не более | 0,0005 |
| 6 Объемная доля диоксида углерода, %, не более | 0,001 |
| 7 Объемная доля оксида углерода, %, не более | 0,0005 |
| 8 Объемная доля метанола, %, не более | 0,001 |
| 9 Объемная доля кислорода в продукте, поставляемом по трубопроводу, %, не более | 0,0002 |
| 10 Массовая концентрация серы, мг/м ³ , не более | 1 |
| 11 Массовая доля воды, %, не более | |
| а) в продукте, поставляемом по трубопроводу | 0,001 |
| б) в продукте, поставляемом в цистернах и баллонах | 0,02 |
| 12 Объемная доля аммиака, %, не более | 0,0001 |

2.2 Технологическая схема производства этан-этиленовой фракции из газов пиролиза

Технологическая схема получения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза представлена на рисунке 3.

Сырьем печи пиролиза является бензин. Технологические параметры работы печи пиролиза: температура 840-870 °С, время контакта 0,2 с.

Сырье печи пиролиза бензина из парков хранения бензина и сжиженных углеводородов поступает в камеру конвекции печи поз. П-1. Для снижения парциального давления сырья в него подается пар разбавления. Степень разбавления бензина водяным паром составляет 50-70% масс. Наличие в сырье непредельных углеводородов и в продуктах пиролиза диеновых соединений ведет к реакции коксообразования и термополимеризации. Для уменьшения реакции коксообразования предусмотрена подача диметилдисульфида в трубопровод паро-сырьевой смеси печи поз. П-1.

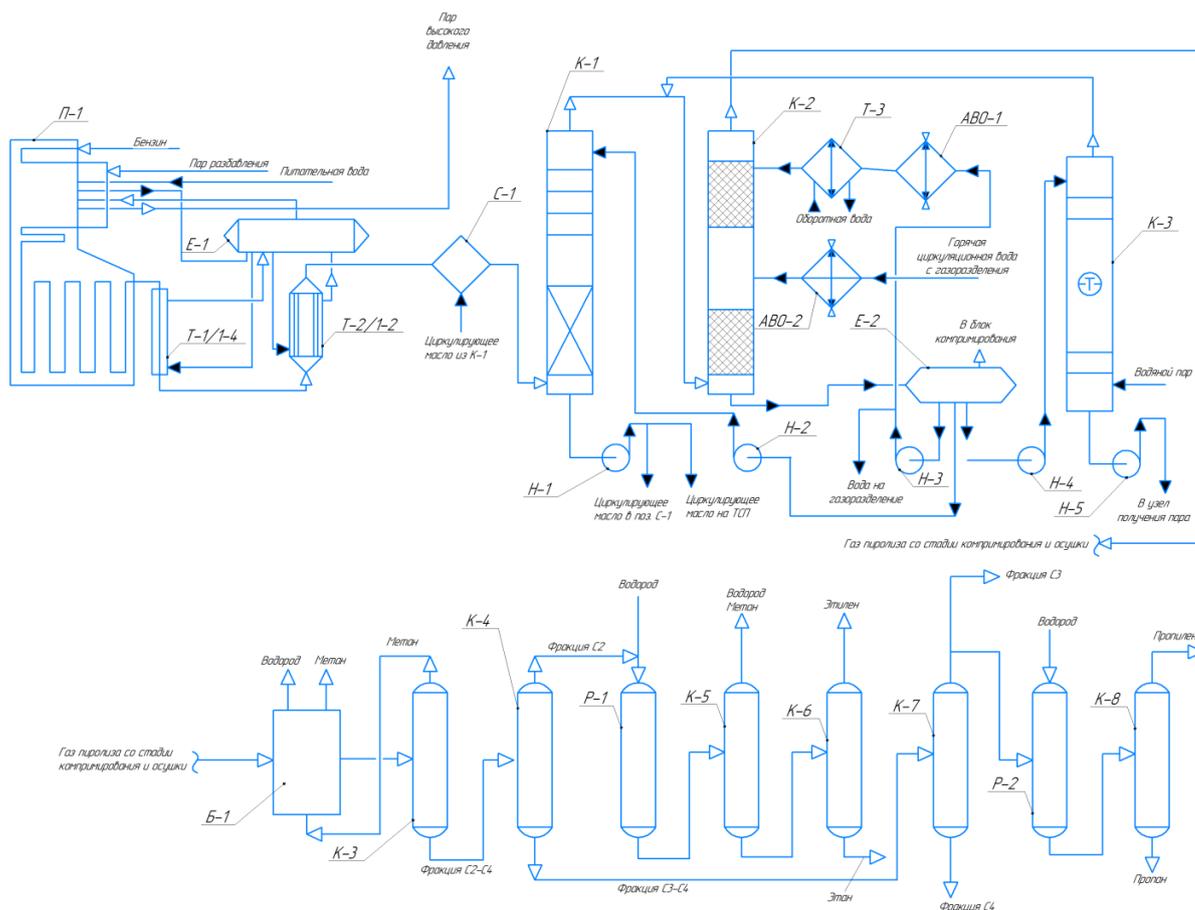


Рисунок 3 - Технологическая схема получения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза

В печах сырье подвергается пиролизу. Образовавшийся пирогаз с температурой 780-850 °С и давлением на выходе не более 0,23 МПа из печи поз. П-1. поступает в трубное пространство закально-испарительных аппаратов (ЗИА) поз. Т-1,2, где пирогаз охлаждается до температуры 320-450°С за счет испарения питательной воды в межтрубном пространстве. Быстрое охлаждение пирогаза необходимо для прекращения вторичных реакций, ведущих к потере выхода целевых компонентов. При этом в отделительном барабане поз. Е-1 происходит выработка пара высокого давления, за счет испарения питательной воды в закально-испарительных аппаратах. Давление водяного пара составляет 11-13 МПа. После закально-испарительных аппаратов пирогаз направляется на охлаждение в смеситель поз. С-1, где охлаждается до 180 оС путем впрыска циркулирующего масла.

Получаемая при этом двухфазная смесь уходит на первичное фракционирование в колонну масляной отмывки поз. К-1, где из куба колонны выводится циркулирующее масло - высококипящие жидкие продукты пиролиза), которое затем впрыскивается в смеситель поз. С-1 навстречу пирогазу, заходящему в поз. К-1, для охлаждения пирогаза перед колонной поз. К-1, после общего коллектора, а балансовое количество насосом поз. Н-1 отводится в парк хранения тяжелой смолы пиролиза (ТСП).

Пирогаз с верха колонны поз. К-1 с температурой 96-118⁰С поступает в нижнюю часть колонны водной промывки поз. К-2, где происходит дополнительная промывка пирогаза водой, охлаждение и конденсация из него водяного пара и пироконденсата. Для обеспечения циркуляции по контуру горячей циркуляционной воды используются центробежный насос поз. Н-3.

В качестве орошения колонны поз. К-2 используется циркуляционная горячая вода из емкости поз. Е-2 на орошение верхней секции насадок колонны поз. К-3 насосом поз. Н-3 через холодильник воздушного охлаждения поз. АВО-1, с температурой 60-75⁰С, и теплообменник поз. Т-3, с температурой 25-60⁰С. На орошение нижней секции насадок колонны поз. К-2 используется циркуляционная горячая вода с температурой 60-75⁰С от холодильников воздушного охлаждения поз. АВО-2.

Сконденсированные из пирогаза в колонне поз. К-2 вода и пироконденсат (пиролизная смола легкая) из куба колонны поз. К-2 перетекают в емкость поз. Е-2, где происходит расслоение углеводородной и водной фазы. Емкость поз. Е-2 имеет 3 отсека: циркуляционной горячей воды, химически загрязненной воды, пироконденсатный.

Пирогаз из колонны поз. К-2 при температуре 40⁰С направляется в блок осушки и компримирования, а затем в блок газоразделения. Вода из емкости поз. Е-2 насосом поз. Н-4 подается на очистку в колонну поз. К-3, в которой происходит разделение воды и остаточных углеводородов. С верха колонны поз. К-3 уходят углеводороды, которые объединяются с потоком пирогаза поступающего в колонну поз. К-2. С куба колонны поз. К-3 насосом поз. Н-5 на

выработку пара уходит очищенная вода. Куб колонны поз. К-3 подогревается водяным паром. Выделение этилена из пирогаза происходит в блоке разделения газа пиролиза абсорбционно-ректификационным методом.

«В результате конденсации большей части метана и всех более тяжелых углеводородов удается получить водород чистотой 90-95 %. Конденсат подается в метановую колонну поз. К-3 в которой конденсируются углеводороды C_2-C_4 , а сверху отбирается метановая фракция с небольшим содержанием водорода. Последняя направляется в блок поз. Б-1, где охлаждает поступающий на разделение газ пиролиза. Углеводороды C_2-C_4 подаются в этановую колонну поз. К-4 для выделения этан-этиленовой фракции, которая направляется на селективное гидрирование с целью удаления ацетиленов в реактор гидрирования поз. Р-1. Затем фракция C_2 поступает в колонну поз. К-5 для удаления водорода и метана, после чего разделяется на этилен и этан в колонне поз. К-6. Остаток колонны поз. К-4, представляющий собой смесь углеводородов C_3-C_4 , направляется в пропановую колонну поз. К-7, сверху которой отбирается пропан-пропиленовая фракция. Последняя может выводиться для дальнейшего ее использования и/или направляться на очистку от пропандиена и метилацетиленов селективным гидрированием или ректификацией в колонне поз. Р-2, а затем разделяться на пропилен и пропан в колонне поз. К-8» [14].

Выводы технологической части

В данной части выпускной-квалификационной работы представлена технологическая схема производства этан-этиленовой фракции из газов пиролиза с описанием процесса. Технологический процесс пиролиза предпочтительно проводить при малом времени контакта, высокой температур и низком парциальном давлении газообразных углеводородов, а из экономических соображений – наиболее выгодным сырьем для получения этилена является бензин. Таким образом, оптимальные технологические параметры работы печи пиролиза: температура 840-870°C, время контакта 0,2 с.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс производства

Исходные данные для расчета:

Производительность установки пиролиза бензина: $N=35$ т/ч.

С учетом увеличения производительности на 10%, фактическая производительность составит:

$$N_{\phi} = 1,1N \quad (1)$$

$$N_{\phi} = 1,1 \cdot 35 = 38,5 \frac{\text{Т}}{\text{ч}} = 38500 \frac{\text{КГ}}{\text{ч}}$$

Массовый и мольный состав исходного сырья представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Состав бензиновой фракции

| Компонент бензиновой фракции | Массовое содержание, % масс. | Молярная масса, кг/кмоль | Массовый расход, кг/ч | Мольный расход, кмоль/ч |
|------------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Циклопентан | 0,4 | 65 | 154,0 | 2,37 |
| 2,2-Диметилбутан | 0,33 | 86 | 127,1 | 1,48 |
| 2,3-Диметилбутан | 0,66 | 86 | 254,1 | 2,95 |
| 2-Метилпентан | 3,27 | 86 | 1259,0 | 14,64 |
| 3-Метилпентан | 3,03 | 86 | 1166,6 | 13,56 |
| н-Гексан | 15,79 | 86 | 6079,2 | 70,69 |
| Метилциклопентан | 7,6 | 79 | 2926,0 | 37,04 |
| 2,2-Диметилпентан | 0,42 | 100 | 161,7 | 1,62 |
| 2,4-Диметилпентан | 0,41 | 100 | 157,9 | 1,58 |
| Циклогексан | 6,23 | 78 | 2398,6 | 30,75 |
| 1,1-Диметилциклопентан | 1,42 | 93 | 546,7 | 5,88 |
| 2,3-Диметилпентан | 5,63 | 100 | 2167,6 | 21,68 |

Продолжение таблицы 12

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------|-------|-----|--------|-------|
| 2-Метилгексан | 2,25 | 100 | 866,3 | 8,66 |
| 3-Диметилциклопентан | 13,67 | 93 | 5263,0 | 56,59 |
| 3-Метилгексан | 4,47 | 100 | 1721,0 | 17,21 |
| 3-Этилпентан | 0,53 | 100 | 204,1 | 2,04 |
| н-Гептан | 19,92 | 100 | 7669,2 | 76,69 |
| Метилциклогексан | 10,03 | 92 | 3861,6 | 41,97 |
| Бензол | 1,25 | 78 | 481,3 | 6,17 |
| Метилбензол | 0,35 | 92 | 134,8 | 1,46 |
| Этилбензол | 2,34 | 106 | 900,9 | 8,50 |
| Всего | 100 | | 38500 | |

Массовый и мольный состав пиролизного газа представлен в таблице 13 [2].

Таблица 13 – Состав пиролизного газа

| Продукты пиролиза | Массовое содержание, % масс. | Молярная масса, кг/кмоль | Массовый расход, кг/ч | Мольный расход, кмоль/ч |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Водород | 0,9 | 2 | 346,5 | 173,25 |
| Метан | 17,7 | 16 | 6814,5 | 425,91 |
| Ацетилен | 0,5 | 26 | 192,5 | 7,40 |
| Этилен | 30,5 | 28 | 11742,5 | 419,38 |
| Этан | 4,2 | 30 | 1617,0 | 53,90 |
| Пропин | 0,4 | 40 | 154,0 | 3,85 |
| Пропилен | 14,2 | 42 | 5467,0 | 130,17 |
| Пропан | 0,5 | 44 | 192,5 | 4,38 |
| Бутен | 4,3 | 56 | 1655,5 | 29,56 |
| н-Бутен | 1,6 | 56 | 616,0 | 11,00 |
| Изобутен | 1,6 | 56 | 616,0 | 11,00 |
| Бутан | 0,4 | 58 | 154,0 | 2,66 |
| Бензол | 7,3 | 78 | 2810,5 | 36,03 |
| Пентан | 11,85 | 72 | 4562,3 | 63,36 |
| Тяжелое масло | 4 | 106 | 1540,0 | 14,53 |

Продолжение таблицы 13

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|------|----|-------|------|
| Кокс | 0,05 | 12 | 19,3 | 1,60 |
| Всего | 100 | - | 38500 | - |

Сводные результаты материального баланса установки пиролиза бензина представлены в виде таблицы 14.

Таблица 14 – Материальный баланс установки пиролиза бензина

| Приход | | | Расход | | |
|-------------------------|---------|---------|-------------------------|---------|---------|
| Наименование компонента | кг/ч | % масс. | Наименование компонента | кг/ч | % масс. |
| 1. Бензиновая фракция | 38500,0 | 100 | 2. Газ пиролиза | 38500,0 | 100 |
| Циклопентан | 154,0 | 0,4 | Водород | 346,5 | 0,9 |
| 2,2-Диметилбутан | 127,1 | 0,33 | Метан | 6814,5 | 17,7 |
| 2,3-Диметилбутан | 254,1 | 0,66 | Ацетилен | 192,5 | 0,5 |
| 2-Метилпентан | 1259,0 | 3,27 | Этилен | 11742,5 | 30,5 |
| 3-Метилпентан | 1166,6 | 3,03 | Этан | 1617,0 | 4,2 |
| н-Гексан | 6079,2 | 15,79 | Пропин | 154,0 | 0,4 |
| Метилциклопентан | 2926,0 | 7,6 | Пропилен | 5467,0 | 14,2 |
| 2,2-Диметилпентан | 161,7 | 0,42 | Пропан | 192,5 | 0,5 |
| 2,4-Диметилпентан | 157,9 | 0,41 | Бутен | 1655,5 | 4,3 |
| Циклогексан | 2398,6 | 6,23 | н-Бутен | 616,0 | 1,6 |
| 1,1-Диметилциклопентан | 546,7 | 1,42 | Изобутен | 616,0 | 1,6 |
| 2,3-Диметилпентан | 2167,6 | 5,63 | Бутан | 154,0 | 0,4 |
| 2-Метилгексан | 866,3 | 2,25 | Бензол | 2810,5 | 7,3 |
| 3-Диметилциклопентан | 5263,0 | 13,67 | Пентан | 4562,3 | 11,85 |
| 3-Метилгексан | 1721,0 | 4,47 | Тяжелое масло | 1540,0 | 4 |
| 3-Этилпентан | 204,1 | 0,53 | Кокс | 19,3 | 0,05 |
| н-Гептан | 7669,2 | 19,92 | - | - | - |
| Метилциклогексан | 3861,6 | 10,03 | - | - | - |
| Бензол | 481,3 | 1,25 | - | - | - |
| Метилбензол | 134,8 | 0,35 | - | - | - |
| Этилбензол | 900,9 | 2,34 | - | - | - |
| Итого | 38500,0 | 100 | Итого | 38500,0 | 100 |

3.2 Расчет основного оборудования

3.2.1 Тепловой расчет трубчатой печи

Количество теплоты, поглощенное в ходе химической реакции пиролиза углеводородов, определим по формуле:

$$H_p = \Sigma \Delta H_{i_{пр}} \cdot N_{i_{пр}} - \Sigma \Delta H_{i_c} \cdot N_{i_c} \quad (2)$$

где $\Delta H_{i_{пр}}$ - теплота образования продуктов реакции, кДж/моль;

$N_{i_{пр}}$ - мольный расход продуктов реакции, моль/ч;

ΔH_{i_c} - теплота образования компонентов исходного сырья, кДж/моль;

N_{i_c} - мольный расход компонентов исходного сырья, моль/ч;

Энтальпии компонентов исходного сырья представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Расчет теплоты, поступающей с исходным сырьем

| Вещество | ΔH_i , кДж/моль | N_i , кмоль/ч | $\Delta H_i \cdot N_i$, кДж/ч |
|------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Циклопентан | -105,9 | 2,37 | -250902 |
| 2,2-Диметилбутан | -154,5 | 1,48 | -228247 |
| 2,3-Диметилбутан | -153,2 | 2,95 | -452653 |
| 2-Метилпентан | -159,25 | 14,64 | -2331253 |
| 3-Метилпентан | -161,2 | 13,56 | -2186603 |
| н-Гексан | -167,19 | 70,69 | -11818292 |
| Метилциклопентан | -115,6 | 37,04 | -4281590 |
| 2,2-Диметилпентан | -167,22 | 1,62 | -270395 |
| 2,4-Диметилпентан | -167,14 | 1,58 | -263830 |
| Циклогексан | -123,1 | 30,75 | -3785404 |
| 1,1-Диметилциклопентан | -138,5 | 5,88 | -814172 |
| 2,3-Диметилпентан | -161,91 | 21,68 | -3509480 |
| 2-Метилгексан | -175,66 | 8,66 | -1521655 |
| 3-Диметилциклопентан | -139,11 | 56,59 | -7872355 |
| 3-Метилгексан | -175,6 | 17,21 | -3021988 |

Продолжение таблицы 15

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|---------|-------|-----------|
| 3-Этилпентан | 177,1 | 2,04 | 361373 |
| н-Гептан | -187,82 | 76,69 | -14404291 |
| Метилциклогексан | -140,5 | 41,97 | -5897258 |
| Бензол | 82,93 | 6,17 | 511667 |
| Метилбензол | 50,0 | 1,46 | 73234 |
| Этилбензол | 19,3 | 8,50 | 164032 |
| Итого | | | -61800062 |

Энтальпии продуктов реакции пиролиза представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Расчет теплоты, уходящей с продуктами реакции

| Вещество | ΔH_i , кДж/моль | N_i , кмоль/ч | $\Delta H_i \cdot N_i$, кДж/ч |
|---------------|-------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Водород | 0 | 173,25 | 0 |
| Метан | -74,85 | 425,91 | -31879083 |
| Ацетилен | 226,75 | 7,40 | 1678822 |
| Этилен | 52,28 | 419,38 | 21924925 |
| Этан | -84,67 | 53,90 | -4563713 |
| Пропин | 30,49 | 3,85 | 117387 |
| Пропилен | 20,41 | 130,17 | 2656702 |
| Пропан | -103,9 | 4,38 | -454563 |
| Бутен | 1,17 | 29,56 | 34588 |
| н-Бутен | 2,58 | 11,00 | 28380 |
| Изобутен | -58,6 | 11,00 | -644600 |
| Бутан | -124,7 | 2,66 | -331100 |
| Бензол | 49,04 | 36,03 | 1767012 |
| Пентан | -146,4 | 63,36 | -9276575 |
| Тяжелое масло | -25,8 | 14,53 | -374830 |
| Итого | | | -19316648 |

Исходя из данных таблиц 15 и 16 соответственно:

$$\Sigma \Delta H_{\text{ипр}} \cdot N_{\text{ипр}} = -19316648 \text{ кДж/моль}$$

$$\Sigma \Delta H_{ic} \cdot N_{ic} = -61800062 \text{ кДж/моль}$$

Тогда по формуле (2):

$$H_p = -19316648 - (-61800062) = 42483413 \text{ кДж/ч}$$

Определим количество теплоты, поглощенное в ходе химической реакции, на 1 кг бензина:

$$Q = \frac{H_p}{N_{\phi}} \quad (3)$$

$$Q = \frac{42483413}{38500} = 1103,47 \text{ кДж/кг}$$

Для определения средней теплоемкости паров и нефтяных фракций в интервале до 350 °С можно определить уравнением Бальке и Кей [3]:

$$C_p = (4 - \rho_{15}^{15}) \cdot \frac{1,8 \cdot T + 211}{1541} \quad (4)$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность нефтяной фракции при температуре 15 °С.

Плотность бензина при температуре 15°С определим по формуле:

$$\rho_{15}^{15} = 0,994\rho_4^{20} + 0,0093 \quad (5)$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность нефтяной фракции при температурах 4°С и 20 °С.

$$\rho_{15}^{15} = 0,994 \cdot 0,74 + 0,0093 = 0,745$$

По формуле (5) теплоемкость бензиновой фракции при температуре 160 °С поступающей на установку:

$$C_p = (4 - 0,745) \cdot \frac{1,8 \cdot (273 + 160) + 211}{1541} = 2,092 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Тепловой поток бензиновой фракции при температуре 160 °С поступающий на установку определим по формуле:

$$Q_6 = C_p \cdot N_\phi \cdot t \quad (6)$$

где t - температура реагентов, °С.

$$Q_6 = 2092 \cdot \frac{38500}{3600} \cdot 160 = 3579644 \text{ Вт}$$

Согласно литературным данным соотношение водяной пар:сырье составляет 0,5:1 [7]. Тогда расход водяного пара составит:

$$G_{\text{пар}} = 0,5 \cdot N_\phi \quad (7)$$

$$G_{\text{пар}} = 0,5 \cdot 38500 = 19250 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Тепловой поток перегретого пара при температуре 230 °С, подающийся к сырью, составит:

$$Q_{\text{п}} = C_{\text{п}} \cdot G_{\text{пар}} \cdot t \quad (8)$$

где $C_{\text{п}}$ – удельная теплоемкость пара, Дж/кг·°С;

t - температура поступающего перегретого пара, °С.

Удельная теплоемкость пара составляет 2270 Дж/кг·°С [3].

Тогда по формуле (8):

$$Q_{\text{п}} = 2270 \cdot \frac{19250}{3600} \cdot 230 = 2791785 \text{ Вт}$$

3.2.2 Расчет процесса горения

В качестве топлива в печи пиролиза бензина используется метановодородная смесь. Состав топлива представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Состав топлива

| Компонент | Молекулярная масса, М | Объемная доля, φ, % об. | Массовая доля, w, % масс. |
|---------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| Метан (CH ₄) | 16,0 | 0,75 | 96 |
| Водород (H ₂) | 2,0 | 0,25 | 4 |
| Смесь метан + водород | 15,44 | 100 | 100 |

Низшую теплоту сгорания топлива рассчитаем по формуле:

$$Q_p^H = 360,33 \cdot \text{CH}_4 + 251,2 \cdot \text{H}_2 \quad (9)$$

где CH₄ и H₂ – объемное содержание метана и водорода в топлива, % об.

$$Q_p^H = 360,33 \cdot 75 + 251,2 \cdot 25 = 33304,75 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$$

Плотность газа при нормальных условиях вычислим по формуле:

$$\rho_o = \frac{M}{22,4} \quad (10)$$

$$\rho_o = \frac{15,44}{22,4} = 0,689 \text{ кг/м}^3$$

Определим массовую теплоту сгорания топлива:

$$Q_p^H(\text{масс.}) = \frac{Q_p^H}{\rho_o} \quad (11)$$

$$Q_p^H(\text{масс.}) = \frac{33304,75}{0,689} = 48317,77 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Определим элементный состав топлива.

Содержание углерода в топливе:

$$C = \frac{w(CH_4) \cdot 12 \cdot n(C)}{M(CH_4)} \quad (12)$$

где $n(C)$ - число атомов углерода.

$$C = \frac{0,96 \cdot 12 \cdot 1}{16} = 0,72; 72\%$$

Содержание водорода в топливе:

$$H = \frac{w(CH_4) \cdot 1 \cdot n(H)}{M(CH_4)} + \frac{w(H_2) \cdot 1 \cdot n(H)}{M(H_2)} \quad (13)$$

где $n(H)$ - число атомов водорода.

$$H = \frac{0,96 \cdot 1 \cdot 4}{16} + \frac{0,4 \cdot 1 \cdot 2}{2} = 0,28; 28\%$$

Теоретическое количество воздуха, необходимое для сжигания 1 кг газа, определим по формуле:

$$\alpha_o = \frac{0,0267C + 0,08H + 0,01(S - O)}{0,23} \quad (14)$$

$$\alpha_0 = \frac{0,0267 \cdot 0,72 + 0,08 \cdot 0,28 + 0,01(0 - 0)}{0,23} = 18,1 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Коэффициент избытка воздуха для газовых горелок акустического типа (АГГ) составляет 1,05 - 1,08. Принимаем $k = 1,08$. Тогда действительное количество воздуха определим по формуле:

$$\alpha_d = k \cdot \alpha_0 \quad (15)$$

$$\alpha_d = 1,08 \cdot 18,1 = 19,55 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Вычислим количество продуктов сгорания, которое образуется при сжигании 1 кг топлива.

Количество углекислого газа:

$$m(CO_2) = 0,0367 \cdot C \quad (16)$$

$$m(CO_2) = 0,0367 \cdot 72 = 2,64 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Количество водяного пара:

$$m(H_2O) = 0,09 \cdot H \quad (17)$$

$$m(H_2O) = 0,09 \cdot 28 = 2,52 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Количество кислорода:

$$m(O_2) = 0,23 \cdot \alpha_0 \cdot (k - 0,011) \quad (18)$$

$$m(O_2) = 0,23 \cdot 18,1 \cdot (1,08 - 0,011) = 4,45 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Количество азота:

$$m(N_2) = 0,77 \cdot \alpha_0 \cdot k \quad (19)$$

$$m(N_2) = 0,77 \cdot 18,1 \cdot 1,08 = 15,05 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Суммарное количество продуктов сгорания определим по формуле:

$$\Sigma m = m(CO_2) + m(H_2O) + m(N_2) + m(O_2) \quad (20)$$

$$\Sigma m = 2,64 + 2,52 + 4,45 + 15,05 = 24,66 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

$$\Sigma m = 1 + \alpha_0 \cdot k \quad (21)$$

$$\Sigma m = 1 + 18,1 \cdot 1,08 = 24,66 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Найдем объемное количество продуктов сгорания в м³ на 1 кг топлива:

$$V(CO_2) = \frac{m(CO_2) \cdot 22,4}{M(CO_2)} \quad (22)$$

$$V(H_2O) = \frac{m(H_2O) \cdot 22,4}{M(H_2O)} \quad (23)$$

$$V(O_2) = \frac{m(O_2) \cdot 22,4}{M(O_2)} \quad (24)$$

$$V(N_2) = \frac{m(N_2) \cdot 22,4}{M(N_2)} \quad (25)$$

$$V(CO_2) = \frac{2,64 \cdot 22,4}{44} = 1,35 \frac{M^3}{кг}$$

$$V(H_2O) = \frac{2,52 \cdot 22,4}{18} = 3,14 \frac{M^3}{кг}$$

$$V(O_2) = \frac{4,45 \cdot 22,4}{32} = 3,11 \frac{M^3}{кг}$$

$$V(N_2) = \frac{15,05 \cdot 22,4}{28} = 12,04 \frac{M^3}{кг}$$

Суммарный объем продуктов сгорания определим по формуле:

$$\Sigma V_{\text{прод}} = V(CO_2) + V(H_2O) + V(O_2) + V(N_2) \quad (26)$$

$$\Sigma V_{\text{прод}} = 1,35 + 3,14 + 3,11 + 12,04 = 19,64 \frac{M^3}{кг}$$

Определим плотность продуктов сгорания по формуле:

$$\rho_o = \frac{\Sigma m}{\Sigma V_{\text{прод}}} \quad (27)$$

$$\rho_o = \frac{24,66}{19,64} = 1,26 \text{ кг/м}^3$$

Вычислим энтальпию продуктов сгорания на 1 кг сжигаемого топлива при различных температурах по формуле:

$$q_T = (T - 273)(m_{CO_2} \cdot c_{CO_2} + m_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + m_{N_2} \cdot c_{N_2} + m_{O_2} \cdot c_{O_2}) \quad (28)$$

где T - температура продуктов сгорания, К;

c_{CO_2} – средняя массовая теплоемкость углекислого газа, кДж/кг·К;

c_{O_2} – средняя массовая теплоемкость кислорода, кДж/кг·К;

c_{H_2O} - средняя массовая теплоемкость сгорания паров, кДж/кг·К;

c_{N_2} - средняя массовая теплоемкость азота, кДж/кг·К.

Средняя массовая теплоемкость газов при постоянном давлении представлена в таблице 18 [5].

Таблица 18 – Средние массовые теплоемкости газов при постоянном давлении

| Температура, К | Углекислый газ | Водяной пар | Кислород | Азот |
|----------------|----------------|-------------|----------|--------|
| 300 | 0,8286 | 1,8632 | 0,9196 | 1,0308 |
| 500 | 0,9207 | 1,9004 | 0,9391 | 1,0362 |
| 700 | 0,9906 | 1,9557 | 0,9688 | 1,05 |
| 1100 | 1,0902 | 2,0847 | 1,0182 | 1,0886 |
| 1500 | 1,1564 | 2,2195 | 1,053 | 1,1297 |
| 1900 | 1,202 | 2,3417 | 1,0789 | 1,1581 |

Результаты расчета энтальпии продуктов сгорания по формуле (28) в интервале температур 300-1900 К представлены в таблице 19.

Таблица 19 - Результаты расчета энтальпии продуктов сгорания

| Температура, Т, К | 300 | 500 | 700 | 1100 | 1500 | 1900 |
|---------------------------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Энтальпия, q_T , кДж/кг | 715,2 | 6127,9 | 11810,4 | 24022,7 | 37222,3 | 50936,6 |

График зависимости энтальпии продуктов сгорания от температуры представлен на рисунке 4.

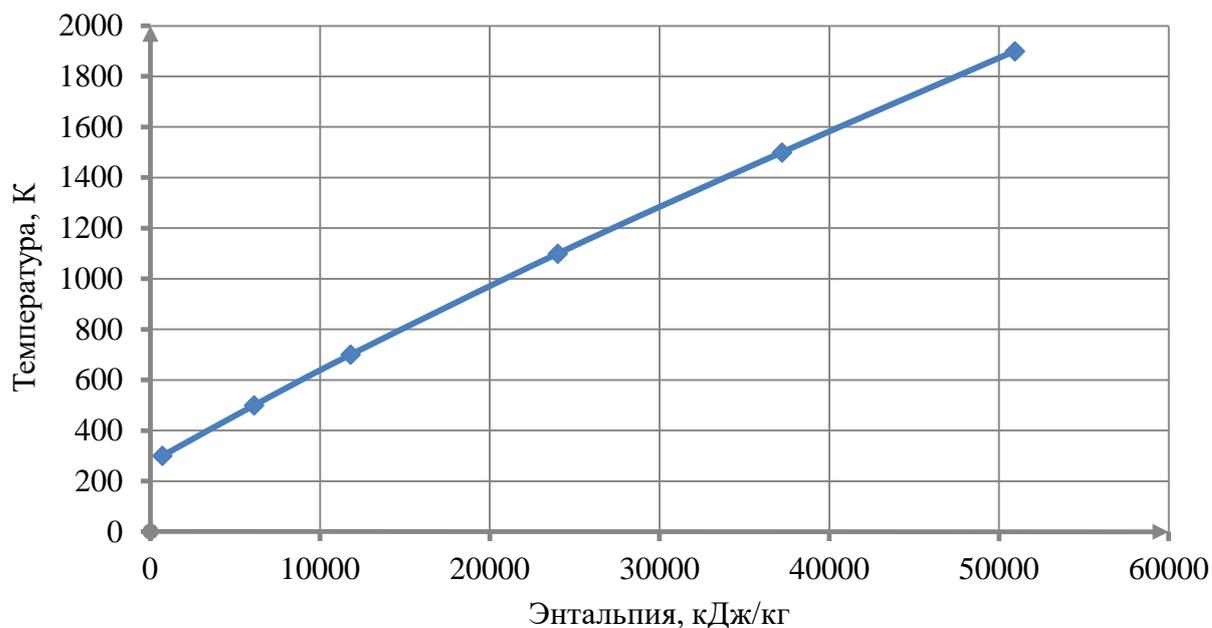


Рисунок 4 – График зависимости энтальпии от температуры для продуктов сгорания

3.2.3 Полезная тепловая нагрузка печи

Расход тепла на реакцию пиролиза (по данным расчета из п. 3.2.1):

$$Q_1 = N_p = 42483413 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 11800948 \text{ Вт}$$

Расход тепла на подогрев бензина от 100 °С (373 К) до 175 °С (448 К):

$$Q_2 = G_6(q_{448}^{\text{ж}} - q_{373}^{\text{ж}}) \quad (29)$$

где G_6 – расход бензина, кг/ч;

$q_{448}^{\text{ж}}$ - энтальпия бензина при температуре 448 К, кДж/кг;

$q_{373}^{\text{ж}}$ - энтальпия бензина при температуре 373 К, кДж/кг.

$$Q_2 = 38500(417,16 - 222,11) = 7509213,25 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 2085893 \text{ Вт}$$

Расход тепла на испарение бензина определим по формуле:

$$Q_3 = G_6(q_{448}^{\text{п}} - q_{448}^{\text{ж}}) \quad (30)$$

где $q_{448}^{\text{п}}$ – энтальпия паров бензина при температуре 448 К, кДж/кг.

$$Q_3 = 38500(707,1 - 222,11) = 11162998 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 3100833 \text{ Вт}$$

Расход тепла на подогрев паробензиновой смеси от 175⁰С (448 К) до 507⁰С (780 К) определим по формуле:

$$Q_4 = (G_6 + G_{\text{п}})(q_{780}^{\text{пб}} - q_{448}^{\text{пб}}) \quad (31)$$

где $G_{\text{п}}$ - расход пара, кДж/кг;

$q_{780}^{\text{пб}}$ - энтальпия паробензиновой смеси при температуре 780 К, кДж/кг;

$q_{448}^{\text{пб}}$ - энтальпия паробензиновой смеси при температуре 448 К, кДж/кг.

Энтальпию паробензиновой смеси при температуре 448 К определим по формуле:

$$q_{448}^{\text{пб}} = 0,333q_{448}^{\text{вп}} + 0,667q_{448}^{\text{п}} \quad (32)$$

где $q_{448}^{\text{вп}}$ - энтальпия водяного пара при 448 К, кДж/кг.

$$q_{448}^{\text{пб}} = 0,333 \cdot 2725 + 0,667 \cdot 707,1 = 1379,1 \text{ кДж/кг}$$

Энтальпию паробензиновой смеси при температуре 780 К определим по формуле:

$$q_{780}^{\text{пб}} = 0,333q_{780}^{\text{вп}} + 0,667q_{780}^{\text{п}} \quad (33)$$

где $q_{780}^{\text{вп}}$ - энтальпия водяного пара при 780 К, кДж/кг;

$q_{780}^{\text{п}}$ – энтальпия паров бензина при 780 К, кДж/кг.

$$q_{780}^{\text{пб}} = 0,333 \cdot 2895 + 0,667 \cdot 1645,0 = 2061,2 \text{ кДж/кг}$$

По формуле (31):

$$Q_4 = (38500 + 19250)(2061,2 - 1379,1) = 39396031 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 10943342 \text{ Вт}$$

Расход тепла на подогрев парогазовой смеси от 507 °С (780 К) до 835 °С (1108 К) определим по формуле:

$$Q_5 = (G_6 + G_{\text{п}})(q_{1108}^{\text{пб}} - q_{780}^{\text{пб}}) \quad (34)$$

где $G_{\text{п}}$ - расход пара, кДж/кг;

$q_{1108}^{\text{пб}}$ - энтальпия паробензиновой смеси при температуре 1108 К, кДж/кг.

$$Q_5 = (38500 + 19250)(2452 - 2061,2) = 22566044 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 6268345 \text{ Вт}$$

Расход тепла на подогрев химически очищенной воды для закалочного-испарительного аппарата от 120°С (393 К) до 180°С (453 К):

$$Q_6 = G_{\text{вод}}(q_{453}^{\text{вод}} - q_{393}^{\text{вод}}) \quad (35)$$

где $G_{\text{вод}}$ - расход химически очищенной воды, кг/ч;

$q_{393}^{\text{вод}}$ - энтальпия химически очищенной воды при температуре 393 К, кДж/кг;

$q_{453}^{\text{вод}}$ - энтальпия химически очищенной воды при температуре 453 К, кДж/кг.

$$Q_6 = 10500(763,2 - 503,8) = 2723700 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 756583 \text{ Вт}$$

Полезно тепло печи определим по формуле:

$$Q_{\Pi} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (36)$$

$$Q_{\Pi} = 11800948 + 2085893 + 3100833 + 10943342 + 6268345 + 756583$$

$$Q_{\Pi} = 34955944 \text{ Вт}$$

Количество радиантного тепла печи определим по формуле:

$$Q_p = Q_1 + Q_5 \quad (37)$$

$$Q_p = 11800948 + 6268345 = 18069294 \text{ Вт}$$

3.2.4 КПД печи, расход топлива

Потери тепла печью в окружающую среду $q_{\text{пот}}$ примем равными 7% от рабочей теплоты сгорания топлива Q_p^H , в том числе, в камере радиации 5%, в камере конвекции 2%.

Коэффициент полезного действия печи определим по формуле:

$$\eta = 1 - \left(\frac{q_{\text{пот}}}{Q_p^H} + \frac{q_{\text{ух}}}{Q_p^H} \right) \quad (38)$$

Примем температуру уходящих дымовых газов из печи равной 873 К. По графику q - T (рисунок 4) определим энтальпию уходящих газов:

$$q_{\text{ух}} = 17000 \text{ кДж/кг}$$

Тогда по формуле (38):

$$\eta = 1 - \left(\frac{0,07 \cdot 33304,75}{33304,75} + \frac{17000}{33304,75} \right) = 0,623$$

Расход топлива определим по формуле:

$$B = \frac{Q_{\Pi}}{Q_p^H \cdot \eta} \quad (39)$$

$$B = \frac{34955944 \cdot 3,6}{33304,75 \cdot 0,623} = 6065 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Количество тепла, выделяющегося при сгорании топлива, определим по формуле:

$$Q_{c.г} = B \cdot Q_p^H (\text{масс.}) \quad (40)$$

$$Q_{c.г} = 6065 \cdot 48317,77 = 293046281 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 81401745 \text{ Вт}$$

Тепловой поток, приходящий с природным газом, определим по формуле:

$$Q_{т.г.} = B \cdot c_{т.г.} \cdot t_{т.г.} \quad (41)$$

где $c_{т.г.}$ - теплоемкость топливного газа, кДж/кг·°С;

$t_{т.г.}$ – температура, с которой поступает топливный газ, °С.

$$Q_{т.г.} = 6065 \cdot 2,583 \cdot 70 = 1096609 = 304614 \text{ Вт}$$

3.2.5 Определение температуры дымовых газов, покидающих радиантную камеру

Из уравнения теплового баланса топки:

$$Q_p = B \left(Q_p^H \cdot \eta_m - q^{\partial z} \right) \quad (42)$$

где η_m - коэффициент полезного действия, принимаем равным 0,95;

$q^{\partial z}$ - энтальпия уходящих дымовых газов, кДж/кг.

Из уравнения (42) определим энтальпию уходящих газов:

$$q^{02} = Q_p^H \cdot \eta_m - \frac{Q_p}{B} \quad (43)$$

$$q^{02} = 33304,75 \cdot 0,95 - \frac{18069294}{6065} = 17250,1 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

По графику зависимости q от T (рисунок 4) определим температуру уходящих дымовых газов: $T = 893 \text{ К} = 620 \text{ }^\circ\text{С}$.

3.3 Тепловой баланс печи пиролиза

По результатам проведенных составим тепловой баланс печи пиролиза – таблица 20.

Таблица 20 – Тепловой баланс печи пиролиза

| Приход | | Расход | |
|--|----------|-----------------------------------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Статья | Вт | Статья | Вт |
| 1. Тепловой поток сырья | 3579644 | 1. Тепло в камере конвекции | 16887317 |
| 2. Тепловой поток топливного газа | 304614 | 1.1 Подогрев воды для ЗИА | 756583 |
| 3. Тепловой поток сгорания топливного газа | 81401745 | 1.2 Подогрев паробензиновой смеси | 10943342 |
| 4. Тепловой поток перегретого газа | 2791785 | 1.3 Испарение бензина | 3100833 |
| - | - | 1.4 Подогрев бензина | 2085893 |
| - | - | 1.5 Потери в камере конвекции | 666 |

Продолжение таблицы 20

| Приход | | Расход | |
|--------|----------|--------------------------------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Статья | Вт | Статья | Вт |
| - | - | 2. Тепло в камере радиации | 18070958 |
| - | - | 2.1 Реакция пиролиза | 11800948 |
| - | - | 2.2 Подогрев парогазовой смеси | 6268345 |
| - | - | 2.3 Потери в камере радиации | 1665 |
| Итого | 34958275 | Итого | 34958275 |

3.4 Расчет радиантной камеры

Выполнены расчёты радиантной камеры печи пиролиза:

- поверхность нагрева радиантных труб и размеры камеры радиации;
- кинетический расчет радиантной части змеевиков печи;
- расчет времени пребывания парогазовой смеси в зоне реакции.

Поверхность нагрева радиантных труб определим по формуле:

$$F_p = \frac{Q_p}{q_p} \quad (44)$$

где q_p - теплонапряженность радиантных труб, принимаем равным 80 кВт/м².

$$F_p = \frac{18069,3}{80} = 225,9 \text{ м}^2$$

Выбираем змеевик:

«Он состоит из 26 труб. Первые 4-ре трубы с диаметром $D = 65 \times 8$ мм объединены в два $D = 114 \times 9$ мм, и эти две в одну трубу $D = 159 \times 9,5$ мм. Труб

большого диаметра в змеевике четыре. Длина прямого участка трубы 12,2 м, общая длина 13 м. Общая длина змеевика 78 м. Материал всех труб Х25Н20. Предельно допустимая температура стенки труб 1050 °С. Трубы изготовлены методом центробежного литья. Поверхность нагрева конвекционных змеевиков 352 м², радиантных - 266 м²» [10].

Поверхность нагрева одного змеевика:

$$f_p = 4 \cdot 0,065 \cdot \pi \cdot 12,2 + 2 \cdot 0,114 \cdot \pi \cdot 12,2 + 20 \cdot 0,159 \cdot \pi \cdot 12,2 \quad (45)$$

$$f_p = 140,7 \text{ м}^2$$

Число параллельных потоков сырья в печи (для одной камеры) или число змеевиков определим по формуле:

$$n = \frac{F_p}{f_p} \quad (46)$$

$$n = \frac{225,9}{140,7} = 1,6$$

Принимаем $n=2$.

Шаг размещения труб определим по формуле:

$$s = 2 \cdot d_H \quad (47)$$

$$s = 2 \cdot 0,159 = 0,318 \text{ м}$$

Высота радиантной камеры составляет:

$$h = l_{\text{тр}} = 13 \text{ м}$$

Ширину радиантной камеры определим по формуле:

$$a = 2a_m + d_n \quad (48)$$

где a_m - расстояние от излучающих стен до трубного экрана, принимаем равным $a_m = 1,0$ м.

$$a = 2 \cdot 1 + 0,159 = 2,159 \text{ м}$$

Принимаем, $a = 2,2$ м.

Длина радиантной камеры определим по формуле:

$$b = (m - 1) \cdot s + 2 \cdot l_m \quad (49)$$

где l_m - расстояние от крайних труб до стен топки, принимаем $l_m = 0,3$ м.

$$b = (26 - 1) \cdot 0,318 + 2 \cdot 0,3 = 8,55 \text{ м}$$

Принимаем, $b = 8,6$ м.

Объем камеры радиации определим по формуле:

$$V = h \cdot a \cdot b \quad (50)$$

$$V = 13 \cdot 2,2 \cdot 8,6 = 245,96 \text{ м}^3$$

Для обеспечения равномерного обогрева каждой трубы экрана по окружности и по длине, принимаем для проектируемой печи, газовые горелки акустического типа: 24 горелки типа АГГ-2 по 12 штук в обеих боковых стенах радиантной камеры, в три яруса по 4 штуки в каждой.

Характеристика горелки типа АГГ-2 представлена в таблице 21.

Таблица 21 - Характеристика горелки типа АГГ-2

| Показатель | Значение |
|-----------------------------|---|
| Тепловая мощность | 160-500 кДж/ч |
| Диапазон расхода топлива | 50-150 м ³ /ч |
| Коэффициент избытка воздуха | 1,05-1,08 |
| Примечание | Позволяют использовать газ смешанного состава |

3.4.2 Кинетический расчет радиантной части змеевика реактора

Часть рабочей поверхности нагрева, приходящаяся на зону реакции в змеевике, определим по формуле:

$$H_{зр} = \frac{Q_1}{Q_p} \cdot F_p \quad (51)$$

$$H_{зр} = \frac{11800948}{18069294} \cdot 225,9 = 147,5 \text{ м}^2$$

Определим поверхность теплообмена, приходящую на зону реакции:

$$\frac{H_{зр}}{f_p} = \frac{147,5}{225,9} = 0,65$$

Объем зоны реакции определим по формуле:

$$V_{зр} = \frac{(0,5 \cdot [1 + k] + z \cdot \frac{M_6}{M_{пг}}) \cdot V_c \cdot 273 \cdot \tau}{3600 \cdot (273 + t) \cdot P} \quad (52)$$

где k – коэффициент увеличения объема газообразной реакционной смеси в

результате реакции;

M_6 – молярная масса бензиновой фракции, кг/кмоль;

$M_{\text{пг}}$ – молярная масса парогазовой смеси, кг/кмоль;

z – весовое соотношение водяного пара и углеводородов в сырье;

V_c – объем паров бензина подаваемого в печь пиролиза, м³/ч;

t – температура на выходе из зоны реакции, °С.

P – среднее абсолютное давление в зоне реакции змеевика, Па, $P=3$ атм.

Объем паров бензина подаваемого в печь пиролиза определим по формуле:

$$V_c = \frac{G_1}{M_6} \cdot 22,4 \quad (53)$$

где G_1 – массовый расход бензиновой фракции, поступающий в печь пиролиза, кг/ч.

$$V_c = \frac{38500}{91,6} \cdot 22,4 = 9414,8 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Объем зоны реакции определим по формуле (52):

$$V_{\text{зр}} = \frac{\left(0,5 \cdot [1 + 1,06] + 0,5 \cdot \frac{91,6}{42,0}\right) \cdot 9414,8 \cdot 273 \cdot 1}{3600 \cdot (273 + 835) \cdot 3 \cdot 101325} = 1,2 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

3.5 Расчет конвекционной камеры

Тепловая нагрузка камеры конвекции определим по формуле:

$$Q_k = Q_{\text{пол}} - Q_p \quad (54)$$

$$Q_k = 34955944 - 18069294 = 16886650 \text{ Вт}$$

Тепло воспринимаемое в камере конвекции расходуется на следующие статьи:

- подогрев бензиновой фракции от 100°C до 175 °C;
- испарение бензиновой фракции;
- подогрев паробензиновой смеси от 175°C до 507°C;
- подогрев химически очищенной воды для закалочного-испарительного аппарата от 120°C до 180°C .

3.5.1 Змеевик для нагрева паробензиновой смеси от 175 °C до 507 °C

Конечную температуру дымовых газов определим из формулы:

$$Q_k = Q_p = B \cdot C_{\text{дг}} \cdot (T_{\text{пер}} - T_1) \quad (55)$$

где $C_{\text{дг}}$ - теплоемкость дымовых газов, кДж/кг·К.

Теплоемкость дымовых газов определим по формуле:

$$C_{\text{дг}} = c_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{CO}_2} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{O}_2} \cdot m_{\text{O}_2} + c_{\text{N}_2} \cdot m_{\text{N}_2} \quad (56)$$

$$C_{\text{дг}} = 1,05 \cdot 2,64 + 1,97 \cdot 2,52 + 0,98 \cdot 4,45 + 1,06 \cdot 15,05 = 28,05 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Из формулы (55):

$$T_1 = T_{\text{пер}} - \frac{Q_k}{B \cdot C_{\text{дг}}} \quad (56)$$

$$T_1 = 1108 - \frac{16886650}{1,68 \cdot 28,05 \cdot 1000} = 482 \text{ К}$$

Поверхность нагрева конвекционных труб:

$$H_k = \frac{Q_{\Pi}}{\Delta t_{cp} \cdot \alpha_1} \quad (57)$$

где α_1 - коэффициент теплопередачи в конвекционной камере, Вт/(м²·К).

Коэффициент теплопередачи в конвекционной камере определяем по формуле:

$$\alpha_1 = 1,1 \cdot (a_p + a_k) \quad (58)$$

где a_p – коэффициент теплоотдачи излучением от 3-х атомных газов, Вт/(м²·К);

a_k – коэффициент теплоотдачи конвекцией при шахматном расположении труб, Вт/(м²·К).

Коэффициент теплоотдачи излучением от 3-х атомных газов к трубам рассчитываются по уравнению Нельсона:

$$a_p = 0,0256 \cdot t_{cp} - 2,33 \quad (59)$$

$$a_p = 0,0256 \cdot 748 - 2,33 = 16,819 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Среднюю температуру дымовых газов определим по формуле:

$$\Delta t_{cp} = \frac{T_{\Pi} - t_1}{2,3 \lg \frac{T_{\Pi}}{t_1}} \quad (60)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{1108 - 480}{2,3lg \frac{1108}{480}} = 748^{\circ}\text{C}$$

Коэффициент теплоотдачи конвекцией при шахматном расположении труб определим по формуле:

$$\alpha_k = 0,35 \cdot E \cdot \frac{U^{0,6}}{\alpha_{п}^{0,4}} \quad (61)$$

где E – коэффициент, принимаем E , как функцию от средней температуры $f(t_{cp})=23,2$;

U – массовая скорость движения газа, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$;

Массовая скорость движения газов определяется по формуле:

$$U = \frac{B \cdot C_{дг}}{3600 \cdot F} \quad (62)$$

где B – расход топлива, кг/ч ;

F – свободное сечение для прохода дымовых газов, м^2 .

Свободное сечение для прохода дымовых газов:

$$F = ((n - 1) \cdot S_1 + 2 \cdot a - n \cdot d) \cdot l \quad (63)$$

где n – число труб в одном горизонтальном ряду, принимаем $n=8$;

d – наружный диаметр труб, м, размер труб 102х6 из стали 12Х18Н10Т;

a – расстояние по оси крайней трубы до стенки, м;

l – длина труб, м, $l = 9$ м;

S_1 – расстояние между осями труб, $S_1 = 0,25$ м.

Расстояние по оси крайней трубы до стенки определяем по формуле:

$$a = \frac{S}{2} \quad (64)$$

$$a = \frac{0,25}{2} = 0,125 \text{ м}$$

По формуле (63):

$$F = ((8 - 1) \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,125 - 8 \cdot 0,102)9 = 10,7 \text{ м}^2$$

По формуле (62):

$$U = \frac{6065 \cdot 28,05}{3600 \cdot 10,7} = 4,63 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$$

По формуле (61):

$$\alpha_k = 0,35 \cdot 23,2 \cdot \frac{4,63^{0,6}}{0,102^{0,4}} = 50,75 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

По формуле (58):

$$\alpha_1 = 1,1 \cdot (16,819 + 50,75) = 74,33 \text{ Вт/(м}^2\text{К)}$$

По формуле (57):

$$H_k = \frac{16886650}{748 \cdot 74,33} = 303,7 \text{ м}^2$$

Число труб определим по формуле:

$$N_k = \frac{H_k}{\pi \cdot d \cdot l} \quad (65)$$

$$N_k = \frac{303,7}{3,14 \cdot 0,102 \cdot 9} = 105,3$$

Принимаем число труб равное 112.

Число рядов труб определим по формуле:

$$M = \frac{N_k}{8} \quad (66)$$

$$M = \frac{112}{8} = 14$$

Высоту зону нагрева определяем по формуле:

$$h = (M - 1)S_1 \quad (67)$$

$$h = (14 - 1) \cdot 0,25 = 3,25 \text{ м}$$

3.5.2 Змеевик для химически очищенной воды

Теплоемкость дымовых газов определим по формуле (56):

$$C_{дг} = 0,99 \cdot 2,64 + 1,96 \cdot 2,52 + 0,97 \cdot 4,45 + 1,05 \cdot 15,05 = 27,54 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Поверхность нагрева конвекционных труб определим по формуле:

$$H'_k = \frac{Q_B}{\alpha_1 \cdot \Delta t_{cp}} \quad (68)$$

Где α_1 - коэффициент теплопередачи в конвекционной камере в зоне нагрева химически очищенной воды, Вт/(м²·К);

Q_B - тепло необходимое для нагрева химически очищенной воды, Вт.

Δt_{cp} - средняя температура дымовых газов.

По формуле (60):

$$\Delta t_{cp} = \frac{(722,8 - 453) - (600,4 - 393)}{2,3 \lg \frac{(722,8 - 453)}{(600,4 - 393)}} = 237^\circ\text{C}$$

Выбираем трубы диаметров $D=79 \times 9$ мм, материально исполнение – сталь 20. Принимаем число труб в одном горизонтальном ряду $n=12$.

Расстояние между осями труб $S_1 = 0,16$ м.

Расстояние по оси крайней трубы до стенки определяем по формуле (64):

$$a = \frac{0,16}{2} = 0,08 \text{ м}$$

При длине труб $l=9$ м, свободное сечение для прохода дымовых газов по формуле (63) составит:

$$F = ((12 - 1) \cdot 0,16 + 2 \cdot 0,08 - 12 \cdot 0,102) \cdot 9 = 10,17 \text{ м}^2$$

По формуле (62):

$$U = \frac{6065 \cdot 27,54}{3600 \cdot 10,17} = 4,56 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$$

По формуле (59):

$$a_p = 0,0256 \cdot 237 - 2,33 = 3,74 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

По формуле (61):

$$\alpha_k = 0,35 \cdot 23,2 \cdot \frac{4,56^{0,6}}{0,78^{0,4}} = 22,29 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

По формуле (58):

$$a_1 = 1,1 \cdot (3,74 + 22,29) = 28,63 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

По формуле (68):

$$H'_k = \frac{756583}{237 \cdot 28,63} = 111,5 \text{ м}^2$$

Число труб определим по формуле:

$$N'_k = \frac{H'_k}{\pi \cdot d \cdot l} \quad (69)$$

$$N'_k = \frac{111,5}{3,14 \cdot 0,079 \cdot 9} = 50$$

Число рядов труб определим по формуле:

$$M = \frac{N'_k}{8} \quad (70)$$

$$M = \frac{50}{8} = 6$$

Высоту зону нагрева определяем по формуле:

$$h' = (M - 1)S_1 \quad (71)$$

$$h' = (6 - 1) \cdot 0,14 = 0,7 \text{ м}$$

3.5.3 Змеевик для нагрева и испарения от 100 °С до 175 °С бензиновой фракции

Поверхность нагрева конвекционных труб определим по формуле:

$$H''_к = \frac{Q_{ни}}{\alpha_1 \cdot \Delta t_{cp}} \quad (72)$$

где α_1 - коэффициент теплопередачи в конвекционной камере в зоне нагрева и испарения бензиновой фракции, Вт/(м²·К);

$Q_{в}$ - тепло необходимое для нагрева и испарения бензиновой фракции, Вт.

Δt_{cp} - полезная разность температур.

Полезную разность температур определим по формуле:

$$\Delta t_{cp} = \frac{t_2 - t_{yx}}{2,3lg \frac{t_2}{t_{yx}}} \quad (73)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{693 - 620}{2,3lg \frac{693}{620}} = 655,8^{\circ}\text{C}$$

Выбираем трубы диаметров $D=102 \times 6$ мм, материально исполнение – сталь 12Х18Н10Т. Принимаем число труб в одном горизонтальном ряду $n=8$. Расстояние между осями труб $S_1=0,25$ м.

Расстояние по оси крайней трубы до стенки определяем по формуле (64):

$$a = \frac{0,25}{2} = 0,125 \text{ м}$$

При длине труб $l=9$ м, свободное сечение для прохода дымовых газов по формуле (63) составит:

$$F = ((8 - 1) \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,125 - 8 \cdot 0,102) \cdot 9 = 10,656 \text{ м}^2$$

По формуле (62):

$$U = \frac{6065 \cdot 23,3}{3600 \cdot 10,656} = 3,86 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$$

По формуле (59):

$$\alpha_p = 0,0256 \cdot 655,8 - 2,33 = 14,46 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

По формуле (61):

$$\alpha_k = 0,35 \cdot 19,3 \cdot \frac{3,86^{0,6}}{0,102^{0,4}} = 37,86 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

По формуле (58):

$$\alpha_1 = 1,1 \cdot (14,46 + 37,86) = 57,55 \text{ Вт/(\text{м}^2 \cdot \text{К})}$$

По формуле (73):

$$H''_k = \frac{5186726}{655,8 \cdot 57,55} = 437,4 \text{ м}^2$$

Число труб определим по формуле:

$$N''_k = \frac{H''_k}{\pi \cdot d \cdot l} \tag{74}$$

$$N''_k = \frac{437,4}{3,14 \cdot 0,102 \cdot 9} = 152$$

Число рядов труб определим по формуле:

$$M = \frac{N''_k}{8} \quad (75)$$

$$M = \frac{152}{8} = 19$$

Высоту зону нагрева определяем по формуле:

$$h'' = (M - 1)S_1 \quad (76)$$

$$h'' = (19 - 1) \cdot 0,22 = 3,96 \text{ м}$$

Общая высота камеры конвекции составит:

$$H = h + h' + h'' \quad (77)$$

$$H = 3,96 + 3,25 + 0,7 = 7,91 \text{ м}$$

3.6 Расчет закалочно-испарительного аппарата (ЗИА) до оптимизации

По литературным данным принимаем: массовую скорость паров пирогаза на входе в ЗИА: $W = 25,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, размер трубы $\text{Ø}32 \times 3,5 \text{ мм}$.

Секундный расход паров:

$$G_{\text{ср}} = \frac{G_{\text{мб}}}{3600} \quad (78)$$

где $G_{\text{мб}}$ - количество пирогаза по материальному балансу, кг/ч.

$$G_{cp} = \frac{35000}{3600} = 9,72 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Площадь свободного сечения всех трубок:

$$f_{\Pi} = \frac{G_{cp}}{W} \quad (79)$$

$$f_{\Pi} = \frac{9,72}{25,5} = 0,381 \text{ м}^2$$

Площадь свободного сечения одной трубки:

$$f_1 = 0,785d^2 \quad (80)$$

$$f_1 = 0,785 \cdot (0,032 - 0,0035 \cdot 2)^2 = 0,000491 \text{ м}^2$$

Количество труб в трубном пучке:

$$n = \frac{f_{\Pi}}{f_1} \quad (81)$$

$$n = \frac{0,381}{0,000491} = 776,5$$

Тепловая нагрузка ЗИА определяется по формуле:

$$Q = G_{cp}(q_{\text{вх}} - q_{\text{вых}}) \quad (82)$$

Расчет энтальпий парогазовой смеси на входе и выходе представлен в таблице 22.

Таблица 22 - Расчет энтальпии парогазовой смеси на входе и выходе

| Компоненты | Содержание, x_i , % масс | Энтальпия, q_{808} , при 808 К, ккал/кг | $q_{808} \cdot x_i / 100$ | Энтальпия, q_{1108} , при 1108 К, ккал/кг | $q_{1108} \cdot x_i / 100$ |
|---------------|----------------------------|---|---------------------------|---|----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Водород | 0,9 | 2180,7 | 19,63 | 3875,4 | 34,88 |
| Метан | 17,7 | 374,0 | 66,20 | 841,8 | 148,99 |
| Ацетилен | 0,5 | 253,5 | 1,27 | 532,3 | 2,66 |
| Этилен | 30,5 | 252,0 | 76,86 | 616,5 | 188,03 |
| Этан | 4,2 | 292,0 | 12,26 | 718,0 | 30,16 |
| Пропин | 0,4 | 245,6 | 0,98 | 564,9 | 2,26 |
| Пропилен | 14,2 | 279,6 | 39,70 | 643,1 | 91,32 |
| Пропан | 0,5 | 272,8 | 1,36 | 627,4 | 3,14 |
| Бутен | 4,3 | 247,6 | 10,65 | 569,5 | 24,49 |
| н-Бутен | 1,6 | 248,9 | 3,98 | 572,5 | 9,16 |
| Изобутен | 1,6 | 255,5 | 4,09 | 587,7 | 9,40 |
| Бутан | 0,4 | 272,0 | 1,09 | 625,6 | 2,50 |
| Бензол | 7,3 | 174,3 | 12,72 | 400,9 | 29,26 |
| Пентан | 11,85 | 190,0 | 22,52 | 437,0 | 51,78 |
| Тяжелое масло | 4 | 264,4 | 10,58 | 608,1 | 24,32 |
| Кокс | 0,05 | 144,5 | 0,07 | 332,4 | 0,17 |
| Итого | 100 | | 283,96 | | 652,53 |

Исходя из данных таблицы 22 по формуле (82):

$$Q = 9,72(652,53 - 283,96) = 1875544 \text{ Вт}$$

Количество водяного пара высокого давления вырабатываемого ЗИА определяем по формуле:

$$G_{\text{ВП}} = \frac{Q}{r} \quad (83)$$

где r - где теплота парообразования при $T = 324,5^{\circ}\text{C}$ и $P = 12 \text{ МПа}$, $r = 1195 \text{ кДж/кг}$.

$$G_{\text{вп}} = \frac{1875544}{1195 \cdot 1000} = 1,569 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Полезную разность температур определим по формуле:

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{2,3 \lg \frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{min}}}} \quad (84)$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{1108 - 633}{2,3 \lg \frac{1108}{633}} = 848^{\circ}\text{C}$$

Коэффициент теплопередачи определяем по формуле:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\sigma_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}}} \quad (85)$$

где α_1 - коэффициент теплоотдачи от пирогаза к внутренней поверхности трубы, Вт/(м²·К);

α_2 - коэффициент теплоотдачи от пара к внутренней поверхности трубы, Вт/(м²·К);

$\lambda_{\text{ст}}$ - теплопроводность материала стенки, Вт/м·К, теплопроводность стали примем равной $\lambda_{\text{ст}} = 38$ Вт/м·К;

$\sigma_{\text{ст}}$ - толщина стенки, м, $\sigma_{\text{ст}} = 0,0035$ м.

Среднюю температуру пирогаза в ЗИА определим по формуле:

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_{\text{max}} + T_{\text{min}}}{2} \quad (86)$$

$$T_{\text{ср}} = \frac{1108 + 633}{2} = 870,5 \text{ K}$$

Принимаем критерий Прандтля $Pr=0,87$. Плотность пирогаза $\rho = 1,14$ кг/м³.

Скорость пирогаза составит:

$$W_{n2} = \frac{W}{\rho} \quad (87)$$

$$W_{n2} = \frac{25,5}{1,14} = 22,4 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Критерий Рейнольдса определим по формуле:

$$Re = \frac{W_{n2} \cdot d_{вн}}{\nu} \quad (88)$$

где ν - кинематическая вязкость пирогаза, $\nu = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

$$Re = \frac{22,4 \cdot 0,025}{3,4 \cdot 10^{-5}} = 16470,6$$

Коэффициент теплоотдачи от пирогаза к внутренней поверхности трубы:

$$\alpha_1 = 0,023 \cdot \left(\frac{\lambda_1}{d_{вн}}\right) Re^{0,8} Pr^{0,4} \quad (89)$$

$$\alpha_1 = 0,023 \cdot \left(\frac{0,022}{0,025}\right) 16470,6^{0,8} \cdot 0,87^{0,4} = 45,23 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Коэффициент теплоотдачи от пара к внутренней поверхности трубы:

$$\alpha_2 = 3,8 \cdot q^{0,7} \cdot p_n^{0,15} \quad (90)$$

где p_n - давление генрируемого пара, Па;

q – теплонпряженность, принимаем равным 370,2 кВт/м².

$$\alpha_2 = 3,8 \cdot 370,2^{0,7} \cdot 12000000^{0,15} = 2751,5 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Коэффициент теплопередачи при отсутствии оребрения и чистых поверхностях труб по формуле (85):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{45,23} + \frac{1}{2751,5} + \frac{0,0035}{38}} = 44,3 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

Необходимая поверхность теплообмена:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}} \quad (91)$$

$$F = \frac{1875544}{44,3 \cdot 848} = 49,9 \text{ м}^2$$

Выбираем кожухотрубчатый теплообменник по каталогу (таблица 23) [17].

Таблица 23 – Техническая характеристика кожухотрубчатого теплообменника

| | | | |
|---------------------------------------|------------------|-------|----------------|
| Диаметр кожуха теплообменника | D | 0,6 | м |
| Наружный диаметр теплообменных труб | d | 0,025 | м |
| Внутренний диаметр теплообменных труб | d | 0,021 | м |
| Длина теплообменных труб | L | 3 | м |
| Количество труб | n | 257 | |
| Число ходов | z | 1 | |
| Номинальная поверхность теплообмена | F | 61 | м ² |
| Площадь трубного сечения | S _{тр} | 0,042 | м ² |
| Площадь межтрубного пространства | S _{мтр} | 0,04 | м ² |

3.7 Расчет закалочно-испарительного аппарата (ЗИА) после оптимизации

Рассчитаем закалочно-испарительный аппарат после оптимизации с нагрузкой по пирогаза $G_{ср} = 38500$ кг/ч.

Секундный расход паров: по формуле (78):

$$G_{ср} = \frac{38500}{3600} = 10,69 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Площадь свободного сечения всех трубок по формуле (79):

$$f_{п} = \frac{10,69}{25,5} = 0,419 \text{ м}^2$$

Количество труб в трубном пучке по формуле (81):

$$n = \frac{0,419}{0,000491} = 855$$

Тепловая нагрузка ЗИА определяется по формуле (82) и данным таблицы 22:

$$Q = 10,69(652,53 - 283,96) = 1930592 \text{ Вт}$$

Количество водяного пара высокого давления вырабатываемого ЗИА определяем по формуле (83):

$$G_{вп} = \frac{1930592}{1195 \cdot 1000} = 1,616 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

Необходимая поверхность теплообмена по формуле:

$$F = \frac{1930592}{44,3 \cdot 848} = 51,4 \text{ м}^2$$

Определим запас площади поверхности теплообмена кожухотрубчатого теплообменника, использующего до реконструкции, по формуле:

$$\Delta F = \frac{61 - 51,4}{51,4} \cdot 100\% = 18,6\%$$

3.8 Расчет вспомогательного теплообменника Т-2

Температура пирогаза до и после Т-2 соответственно 808К и 633К. Количество тепла, которое пирогаз отдает воде определяем по формуле:

$$Q = G \cdot \Delta q_T \quad (92)$$

где G – расход пирогаза, кг/с;

Δq_T - изменение энтальпии пирогаза, ккал/кг.

До оптимизации:

$$Q = 9,72 \cdot (218 - 189) = 281,94 \frac{\text{ккал}}{\text{кг}} = 1181347 \text{ Вт}$$

После оптимизации:

$$Q = 10,69 \cdot (218 - 189) = 310,01 \frac{\text{ккал}}{\text{кг}} = 1298492 \text{ Вт}$$

Температурная схема теплообмена:

Пирогаз: 535 °С → 360 °С

Вода: 348 °C → 348 °C

$$\Delta t_{\max} = 360 - 348 = 12 \text{ °C}$$

$$\Delta t_{\min} = 535 - 348 = 187 \text{ °C}$$

Полезную разность температур определим по формуле:

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_{\max} - \Delta t_{\min}}{2,3 \lg \frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}} \quad (93)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{187 - 12}{2,3 \lg \frac{187}{12}} = 63,7 \text{ °C}$$

Необходимая поверхность теплообмена по формуле (91):

-до оптимизации:

$$F = \frac{1181347}{60 \cdot 63,7} = 309,1 \text{ м}^2$$

-после оптимизации

$$F = \frac{1298492}{60 \cdot 63,7} = 340 \text{ м}^2$$

Выбираем кожухотрубчатый теплообменник по каталогу [8].
Техническая характеристика кожухотрубчатого теплообменника
представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Техническая характеристика кожухотрубчатого теплообменника

| | | | |
|---------------------------------------|------------------|-------|----------------|
| Диаметр кожуха теплообменника | D | 1,0 | м |
| Наружный диаметр теплообменных труб | d | 0,025 | м |
| Внутренний диаметр теплообменных труб | d | 0,021 | м |
| Длина теплообменных труб | L | 6 | м |
| Количество труб | n | 747 | |
| Число ходов | z | 1 | |
| Номинальная поверхность теплообмена | F | 352 | м ² |
| Площадь трубного сечения | S _{тр} | 0,259 | м ² |
| Площадь межтрубного пространства | S _{мтр} | 0,143 | м ² |

Определяем запас поверхности теплообмена:

-до оптимизации:

$$F = \frac{352 - 309,1}{309,1} \cdot 100 = 13,9\%$$

-после оптимизации

$$F = \frac{352 - 340}{340} \cdot 100 = 3,5\%$$

Вывод по расчетной части

В расчетной части выпускной-квалификационной работы выполнен материальный баланс производства этан-этиленовой фракции с учетом увеличения производительности установки по бензину на 10%, фактическая производительность составляет 38,5 т/ч. Также составлен тепловой баланс трубчатой печи пиролиза. В результате расчета процесса горения определен расход метано-водородной смеси, использующейся в качестве топлива - 6065 кг/ч. При увеличении производительности по подаваемому бензину в печь пиролиза существующая печь, рассчитанная на производительность 35 т/ч,

обеспечит необходимую мощность.

По результатам проведенных расчетов необходимая поверхность нагрева конвекционных змеевиков $303,7 \text{ м}^2$, радиантных - $225,9 \text{ м}^2$, что ниже фактических значений поверхности нагрева змеевиков существующей печи. Номинальная поверхность нагрева конвекционных змеевиков 352 м^2 , радиантных - 266 м^2 . Одним из "узких мест" при увеличении производительности является теплообменное оборудование на линии пирогаза из трубчатой печи.

Для определения возможности использования существующего закалочно-испарительного оборудования, выполнен расчет поверхности теплообмена до оптимизации и после. Необходимая поверхность теплообмена закалочно-испарительного аппарата до оптимизации - $49,9 \text{ м}^2$, после оптимизации - $51,4 \text{ м}^2$, номинальная поверхность теплообмена - 61 м^2 . Таким образом, запас поверхности теплообмена закалочно-испарительного аппарата составляет $18,6\%$ при повышенных нагрузках.

Заключение

В работе рассмотрена оптимизация работы установки выделения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза. Оптимизация работы установки пиролиза бензина заключается в увеличении производительности на 10% без замены действующего оборудования. На основе выполненного литературного обзора показано, что наиболее предпочтительным сырьём для получения этилена является бензиновая фракция, что подтверждается экономическими расчетами, а в технологическом плане – процесс лучше всего проводить в трубчатых печах.

Представлена технологическая схема получения этан-этиленовой фракции из газов пиролиза бензина с описанием технологического процесса.

Данный процесс пиролиза предпочтительно проводить при малом времени контакта и высокой температуре. Определены оптимальные технологические параметры работы печи пиролиза: температура 840-870°C, время контакта 0,2 с. Выполнены материальные, тепловые и конструктивные расчеты используемого в процессе технологического оборудования на повышенной нагрузке.

Показано, что при увеличении производительности по сырью на 10% печь пиролиза обеспечит необходимую мощность, а теплообменное оборудование на линии пирогаза из трубчатой печи имеет запас поверхности теплообмена в 18,6%. Таким образом, увеличение нагрузки по сырью на 10% не приведет к замене оборудования.

Для определения возможности использования существующего закалочного-испарительного оборудования, выполнен расчет поверхности теплообмена до оптимизации и после. Необходимая поверхность теплообмена закалочного-испарительного аппарата до оптимизации - 49,9 м², после оптимизации - 51,4 м², номинальная поверхность теплообмена - 61 м². Таким образом, запас поверхности теплообмена закалочного-испарительного аппарата составляет 18,6% при повышенных нагрузках.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Агабеков В.Е., Косяков В.К., Ложкин В.М. Нефть и газ. Добыча, комплексная переработка и использование, Минск: БГТУ, 2003. - 376 с.
2. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза, Учеб. для вузов. — 2-е изд., перераб. — М.: Химия, 1985. — 608 с.;
3. Александров А., Григорьев Б. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара, М.: Издательство МЭИ, 1999. - 168 с.;
4. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа. Часть 2, Учебное пособие. - Уфа: УГНТУ, 1997. - 304 с.;
5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М.: «Наука», 1972. - 721 с.;
6. ГОСТ 25070-2013, Этилен. Технические условия, МКС 71.080.10, дата введения 01.01.2015.;
7. Гориславец С.П. Пиролиз углеводородного сырья, Киев : Наук. думка, 1977. - 307 с.;
8. Дытнерский Ю.И. (ред.). Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию, под ред. Ю. И. Дытнерского, 2-е изд., перераб. и дополн. - М.: Химия, 1991. - 496 с.;
9. Журнал «НефтеГазоХимия», Этилен продолжает оставаться важнейшим базовым полупродуктом мировой нефтегазохимии, О. Б. Брагинский, №2, 2016, с. 14-22;
10. Карпов К.А., Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса: Учебник/Под ред. проф. И.А. Садчикова.- СПб.: Издательство «Лань», 2021.-492 с.
13. Патент 2326929 Российская федерация, МПК C10G 9/14. Способ получения низших олефинов из легкого углеводородного сырья; заявитель и патентообладатель ООО «Томскнефтехим», № 200706599/04 заявл. 07.03.2007; опубл. 20.06.2008, Бюл. №18;

14. Патент 2701860 Российская федерация, МПК C10G 9/38. Способ пиролиза жидких и газообразных углеводородов и устройство для его осуществления; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-производственное объединение ЭТН-Циклон», № 2019107736 заявл. 19.03.2019; опубл. 20.10.2019, Бюл. №28;

15. Патент 2730458 Российская федерация, МПК C10G 9/00. Способ совместного пиролиза этанового сырья и сжиженных углеводородов; заявитель и патентообладатель ПАО «Органический синтез», № 2020112608 заявл. 27.03.2020; опубл. 24.08.2020, Бюл. №24;

16. Потехин В.М., Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: Учебник - 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Издательство «Лань», 2017. – 568 с.;

Сергиенко С.Р. Углеводороды нефти, Монография. — М.: Наука, 1979. — 269 с.

12. Сборник статей «Булатовские чтения», Современное состояние производства этилена, Ф. Г. Жагфаров, П. А. Геяси, 2016, с. 88-99;

17. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов, М.: Химия, 1983. — 336 с;

18. Электронный ресурс: <https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-protssessa-ochistki-etilena-v-etan-etilenovoy-fraktsii-pirogaza/viewer>;

19. Электронный ресурс: <https://poisk-ru.ru/s32710t11.html>;

20. Benno A., de Moet L.-In: Trend of Olefin Cracker Dessing. International Seminar of Petroleum Chemical Industries. Baghdad. Irac. 1975. p. 25-30;

21. Brelsford R. Rising demand, low-cost feed spur ethylene capacity growth // Oil and Gas Journal. – 2014, July 7. – P. 93

22. Maclean D.I., Cracham T.E. – Chem. Eng., 1980, vol. 87, № 4, p. 54-55;

23. Mikkullf K.D.-Hydrocarb. Process., 1979, vol. 56, № 8, p. 101-111;

24. Storch K., Wagner K. – Oil a. Gas J., 1971. vol. 69 №10., p. 60-62.