

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕЕ СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКСИТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТЯЖЕЛОГО  
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Оценка проекта \_\_\_\_\_

Члены рабочей группы:

доц. *Х.И. Кадиров* \_\_\_\_\_

проф. *О.С. Максумова* \_\_\_\_\_

проф. *А. Икрамов* \_\_\_\_\_

доц. *Б.М. Абдураимов* \_\_\_\_\_

ст.пред. *Г.Т. Абдураззақова* \_\_\_\_\_

## ***КУРСОВОЙ ПРОЕКТ***

ТЕМА: Расчет реактора пиролиза при технологии получения этилена из этана. Производительность 57000 т/г

Руководитель: доц. Солихова О.А.

Студент 25-10 группы Саматов Авазбек

ТАШКЕНТ – 2014

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**ФАКУЛЬТЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВА И  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТЯЖЕЛОГО  
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой «ОХ и ТОСС»

\_\_\_\_\_ доц. Х.И. Кодиров

«\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2014 г.

### **ЗАДАНИЕ ПО КУРСОВОМУ ПРОЕКТУ**

Предмет: Приборы и оборудования промышленности основного  
органического синтеза

5320400- Химическая технология (производства продуктов органического  
синтеза)

Студент 25-10 группы Саматов Авазбек

Тема: **Расчет реактора пиролиза при технологии получения этилена  
из этана.**

Исходные данные для курсового проекта:

**Производительность 57000 т/г**

Используемые методические пособия: Методическая пособия для  
выполнения курсовой работы по химической технологии (технология  
основного органического синтеза)

Ключевые слова: Материальный баланс, тепловой баланс, механический  
расчет

Подпись руководителя: доц. Солихова О.А.

Подпись студента: Саматов Авазбек

# **СОДЕРЖАНИЕ**

**Введение**

**Технология производства этилена пиролизом этана**

**Характеристика основного сырья и готового продукта**

**Материальный расчет**

**Технологический расчет реактора первой ступени**

**Тепловой расчет**

**Выводы**

**Использованная литература**

## ВВЕДЕНИЕ

Введены в строй первая очередь завода по производству сжиженного газа на Мубарекском ГПЗ мощностью 258 тысяч тонн сжиженного газа и 125 тысяч тонн конденсата, а также установка пропан-бутановой смеси на предприятии «Шуртаннефтегаз» мощностью 50 тысяч тонн сжиженного газа.

Продолжается строительство второй очереди Дехканабадского завода калийных удобрений стоимостью более 250 миллионов долларов, позволяющей довести мощности предприятия до 600 тысяч тонн калийных удобрений в год, из которых более 350 тысяч тонн будут экспортироваться.

В 2012 году начато строительство уникального, даже по мировым меркам, Устюртского ГХК на базе месторождения Сургиль, общая стоимость которого более 2,5 миллиарда долларов. Строительство объекта будет завершено в 2016 году и обеспечит переработку 4,5 миллиарда кубических метров природного газа с производством 400 тысяч тонн полиэтилена и 100 тысяч тонн полипропилена. Проект является технологически одним из самых передовых в мире и предусматривает внедрение газохимических технологий самого последнего поколения, что обеспечивает извлечение из природного газа до 97 процентов этана, пропана и других ценных компонентов.

В этом проекте консорциум ведущих зарубежных банков участвует на принципах проектного финансирования без привлечения государственной гарантии.

При пиролизе бензиновых фракций наряду с другими продуктами образуется этан. Этан получается также при гидрировании ацетиленовых соединений фракции  $C_2$  на установке разделения газообразных продуктов пиролиза. С целью снижения расхода сырья на получение целевого продукта – этилена на всех этиленовых производствах организована переработка этана-рецикла. Пиролиз его осуществляется в отдельных, так называемых «этановых» печах. Для обеспечения стабильной и длительной работы печи пиролиза этана к его составу предъявляются следующие требования: содержание этана должно быть не менее 96%, этилена не более 1,5% и

пропилена не более 3,0%; «зеленое масло» (углеводородные полимеры), которое образуется в процессе гидрирования ацетилена во фракции  $C_2$ , должно отсутствовать.

### **Технология производства этилена пиролизом этана**

Пиролиз этана ведут при температуре 830-850°C с добавлением водяного пара в соотношении 0,4:1,0. Длительность пробега печного блока определяется скоростью отложений кокса на поверхности труб змеевика и ЗИА. С целью снижения коксообразования в сырьевую линию перед пиролизной печью подается ингибитор – этилмеркаптан в количестве 80-200 млн<sup>-1</sup> на 1 т этана. Резкое увеличение содержания оксидов углерода в пирогазе и повышение давления на входе в печь свидетельствует об интенсивном отложении кокса в аппаратах печного блока, которое является следствием несоблюдения требований к составу сырья и нестабильности подачи ингибитора.

Переработка совместно с этаном бензина, служащего донором сернистых соединений, показала возможность уменьшения влияния указанных выше факторов на работу печного блока. Количество бензина, подаваемого в печи пиролиза этана, достигает 40%. При этом возрастает длительность пробега блока (по сравнению с переработкой этапа в присутствии этилмеркаптана) и меняется структура кокса; последний получается более мягким и рыхлым (в ЗИА) и легче удаляется из аппаратов. В результате периодичность чистки ЗИА снижается. Положительное влияние на эксплуатацию печей пиролиза этана при смешении его с бензином показано длительным опытом работы установок ЭП-450 и ЭП-250.

Ниже приведены результаты промышленных испытаний процессов отдельного пиролиза этановой и бензиновой фракций и их совместной переработки в соотношении, равном 1:1. Выявленные при испытании зависимости выходов компонентов пирогаза, степени газообразования бензина и степени превращения этана при отдельном и совместном распаде

подтверждают выводы о некотором инициировании пиролиза бензина продуктами распада этана. Синергический эффект при совместном пиролизе этана и бензина свидетельствует о возможности такого ведения процесса. В ходе эксплуатации этиленовых производств бывают случаи переработки этана в печах пиролиза бензина.

Таблица 1

*Выход продуктов пиролиза при отдельном и совместном пиролизе бензина и этана на установке ЭП-300*

Условия процесса: температура 830°C, время пребывания 0,7 с,  
разбавление водяным паром 40-50% на сыре

Компонент	Этан	Бензин	Этан+ +бензин (1:1)*	Компонент	Этан	Бензин	Этан+ +бензин (1:1)*
$H_2$	3,3	0,9	1,6/2,2	$C_3H_6$	0,25	0,15	0,75/0,2
$CO$	0,2	0,1	0,18/0,15	$\Sigma C_4$	1,2	9,8	4,7/5,5
$CO_2$	0,15	0,05	0,02/0,05	$C_5$ и выше	1,7	26,0	11,6/13,3
$CH_4$	6,7	15,6	11,6/10,85	Степень газообразования бензина, %	–	73,9	77,73
$C_2H_2$	0,2	0,3	0,25/0,25				
$C_2H_6$	41,0	5,0	26,7/23,5				
$C_2H_4$	44,2	25,5	34,8/34,95	Степень превращения этана, %	59,0	–	47,53
$C_3H_8$	0,1	0,6	0,5/0,35				
$C_3H_6$	1,0	16,0	7,9/8,7				

\* Числитель – фактические данные, знаменатель - расчетные

Эффективность производства низших олефинов или полнота превращения сырья характеризуется его расходом на получение 1 т целевого продукта. При использовании ранее в качестве сырья пиролиза газообразных углеводородных фракций и при предпочтительном потреблении на нефтехимических предприятиях этилена расходная норма по сырью устанавливалась на основе данных по выработке этилена. В последующие годы в связи с привлечением в качестве сырья для этиленовых установок ЭП-60, ЭП-300 и ЭП-450 бензиновых фракций пиролиз стал рассматриваться и как источник производства пропилена, бутадиена и бензола. При этом встал вопрос о пересмотре расходных показателей по сырью не только на 1 т вырабатываемого этилена, но и на 1 т этилена и пропилена.

Изучение влияния параметров процесса на распределение продуктов пиролиза, а также результаты технологических испытаний промышленных печей пиролиза крупнотоннажных этиленовых установок подтверждают необходимость выбора определенной степени жесткости процесса с получением различных выходов этилена и пропилена при примерно одинаковой расходной норме на 1 т этих олефинов.

Условия, способствующие выработке основных продуктов пиролиза, иногда не совпадают или даже противоположны. Так, повышенный выход этилена получается при высокой температуре процесса и малом времени контакта, а пропилен - при умеренных температурах и небольших временах контакта. Например, в печах установки ЭП-300 выход этилена увеличивается с ростом температуры до 850°C при достижении максимума по выходу пропилен при 800-820°C; суммарный выход этилена и пропилен остается приблизительно на одном уровне.

При этом с повышением температуры процесса от 810 до 850°C расход сырья на 1 т этилена уменьшается от 4,24 до 3,66 т, в то время как на 1 т олефинов он снижается всего с 2,49 до 2,46 (табл. 2).

Таблица 2

*Баланс разложения бензина, этана и бензина с учетом рецикла этана в условиях пиролиза средней жесткости*

Компонент	Бензин	Этан	Бензин+ +этан- рецикл	Компонент	Бензин	Этан	Бензин+ +этанрецикл
H <sub>2</sub>	0,9	3,3	1,06	Аллен	0,3	0,25	0,29
H <sub>2</sub> S	0,06	0,2	0,05	Метилацетилен	0,2		0,18
CO	0,12		0,12	Винилацетилен	0,12		0,11
CO <sub>2</sub>	0,07	0,15	0,08	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	4,0	1,2	3,75
CH <sub>4</sub>	16,0	6,7	15,38	ΣC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5,8		5,43
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,33	0,2	0,32	ΣC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,4		0,40
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	25,3	41,0	26,38	Пироконденсат	21,1		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,0	44,2	6,73	Фр>200°C	5,2	1,7	20,08
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	15,2	1,0	14,24	<b>Итого</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

Для режима средней жесткости пиролиза бензина прямой перегонки ниже дан баланс разложения сырья с учетом рецикла этана на выходе из печного блока. Расходная норма сырья с рециклом этана составляет 2,35 т/т

олефинов, а с учетом потерь этилена и пропилена в отделении газоразделения расход бензина становится равным 2,45–2,48 т на 1 т целевых продуктов.

Таким образом, в настоящее время, как правило, расход сырья считается не на этилен, а на сумму этилена и пропилена. Расходная норма сырья на 1 т олефинов - это основной критерий, характеризующий работу этиленового производства. Он учитывает выработку олефинов в цехе пиролиза и потери их в цехе газоразделения, выражаемые коэффициентом извлечения.

Пиролиз различного углеводородного сырья на этиленовых установках осуществляется в трубчатых печах, которые имеют различные конструктивные особенности. Первоначально печи пиролиза в конструктивном оформлении были аналогичны нагревательным печам нефтезаводских установок и отличались от них главным образом температурой: на выходе из змеевика она составляла 720–760°C. Топливо в таких печах сжигалось в факельных горелках. Дымовые газы из топочной камеры проходили конвекционную секцию, размещенную вне топочной камеры, нагревали исходное сырье и пар разбавления, которые смешивались на входе в печь. Печи имели два потока, змеевик был выполнен в виде настенного экрана. Расположение змеевика на стенах топочной камеры не обеспечивало высокие теплонапряженности поверхности труб из-за большой неравномерности подвода тепла: часть поверхности труб была обращена к излучающим дымовым газам, а часть - к отражающим, заэкранированным стенам. Для подвода необходимого количества тепла длина змеевика должна быть значительной при не очень большом диаметре. На практике змеевик для таких печей изготавливали из труб диаметром 114х6 мм; он имел длину 130–150 м. Нагрузка на змеевик составляла  $\approx 2$  т/ч по сырью. При разбавлении сырья водяным паром 30–40% время пребывания в нем потока составляло 2–3 с. Сравнительно невысокие скорости потока обеспечивали коэффициенты теплоотдачи внутри змеевика, не превышающие 650–750 Вт/(м<sup>2</sup>·К). Факельные горелки создавали неуправляемое распределение

температуры внутри печи, в результате чего возникали частые пережоги труб даже при невысоких температурах пиролиза.

В печах с настенными экранами пиролизу подвергали, как правило, этан и другие углеводородные газы. С переходом на жидкое сырье, вызывающее более сильное коксование змеевиков, необходимо было упорядочить сжигание топлива в печи. С этой целью были разработаны панельные горелки беспламенного горения. Размещенные в стенах печи они создают сплошную излучающую поверхность.

Неравномерность обогрева змеевиков, выполненных в виде настенных экранов, резко сокращает длительность пробега печей и не позволяет поднять температуру пиролиза. Неравномерность обогрева обычно характеризуется отношением теплонапряженности в данной точке к средней ее величине (коэффициент неравномерности  $\epsilon$ ). Для абсолютно равномерного обогрева - труба в канале с излучающими стенками одинаковой температуры -  $\epsilon=1$ . Неравномерность по окружности трубы возрастает при переходе от однорядного экрана двухстороннего облучения к двухрядному, а от него к однорядному настенному. Изучены зависимости коэффициента неравномерности теплонапряженности по окружности трубы для одно- и двухрядного экранов двухстороннего облучения. Как видно, неравномерность возрастает с уменьшением шага расположения труб, так как при этом увеличивается затенение их друг другом.

Следующим этапом было размещение змеевика в середине топочной камеры на подвесках («елочках»), которые выводятся через потолок печи и крепятся к наружным балкам. В некоторых печах для защиты свода топочной камеры и верхней части подвесок от перегрева, последние две трубы змеевика были выполнены в виде потолочного экрана. Дымовые газы из топочной камеры уходят вниз, нагревая сырье и пар разбавления в конвекционной зоне. Движение дымовых газов происходит за счет дымососа, который установлен за котлом-утилизатором. В нем дымовые газы охлаждаются от 400-450 до 220-250°C, за счет чего генерируется пар

давлением 0,6-1,0 МПа. Змеевик в таких печах (140x8 мм) выполнен из стали типа Х23Н18. Производительность печи по сырью достигает 10 т/ч при пиролизе пропан-бутановых фракций и бензина и 7-8 т/ч при пиролизе этана. Коэффициент теплоотдачи в змеевике этой печи составляет 950-1050 Вт/(м<sup>2</sup>·К). Во всех печах такого типа змеевик имеет длину 190-250 м, а температура на входе в него равна 350-480°С. Несмотря на то, что в начале радиантного змеевика поток нагревается и этот участок является как бы продолжением конвекционной секции, время пребывания потока в зоне, где начинается разложение сырья (при  $t \geq 600-630^\circ\text{C}$ ), весьма велико и составляет 1,2-1,6 с.

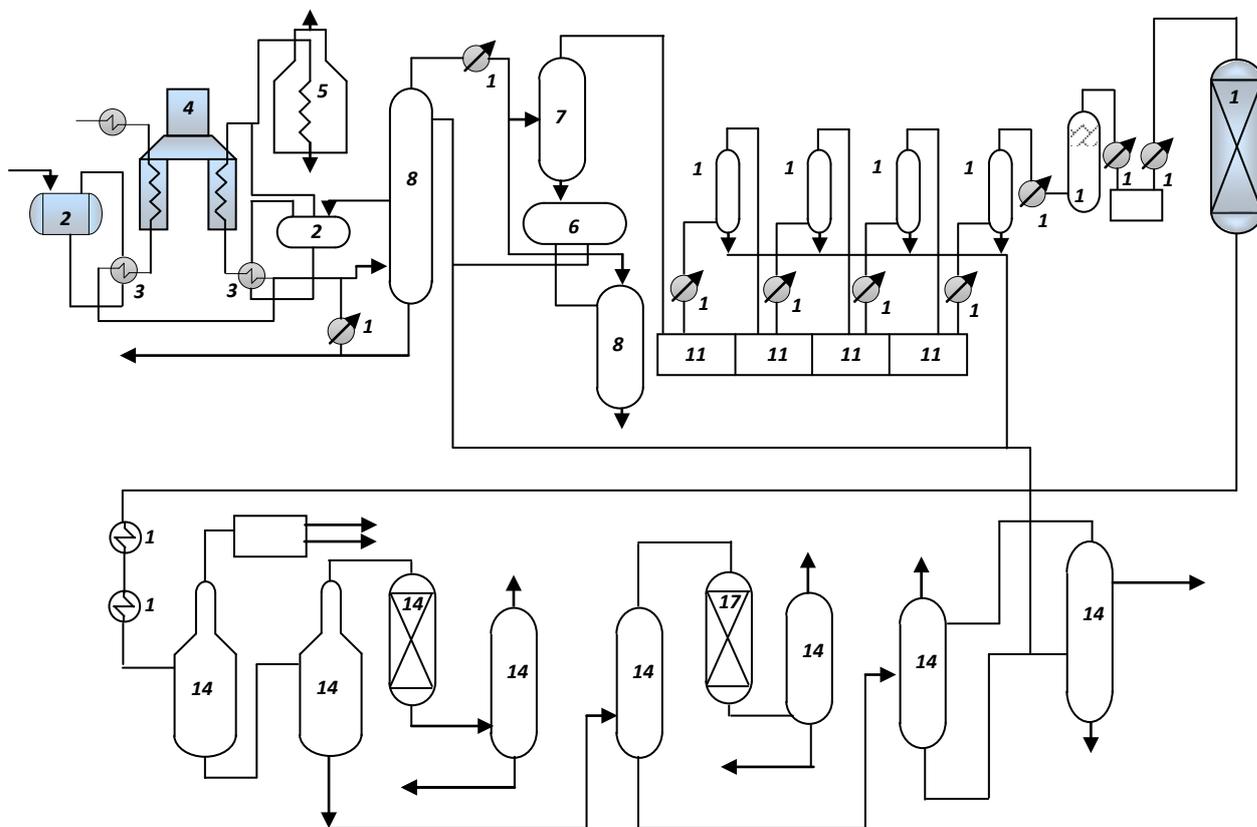
Данные получены при пиролизе газового бензина в присутствии ингибитора коксоотложения, когда внутренняя поверхность змеевиков была практически чистой. Температура стенки змеевиков, измеренная оптическим пирометром со стороны горелок, для чистого змеевика не превышает 900°С, а для подкоксованного 920-925°С. Допустимая температура для стали типа Х23Н18 составляет 1000°С. Однако в связи с тем, что в условиях пиролиза среда в змеевике восстановительная, а при выжиге кокса - окислительная, процесс стараются вести таким образом, чтобы температура металла не превышала 950°С. И при этих условиях можно сократить длину змеевика с целью повышения селективности процесса.

В горизонтальных змеевиках время пребывания потока не бывает менее 0,8 с<sup>-1</sup>; как правило, оно составляет 1,0-1,2 с. Увеличение выходов этилена достигается повышением температуры пиролиза и сокращением времени реакции. Это вызывает повышение температур стенки змеевика, излучающих стен и дымового газа в топочной камере. Трубные подвески, не защищенные от излучения и омывания топочными газами, нагреваясь до 1020-1060°С, начинают коробиться.

Для того чтобы вести процесс при малом времени пребывания потока в змеевике и высокой теплонапряженности начали использовать трубы из более жаростойких сталей - типа Х25Н20 и Х25Н35, изготовленных методом

центробежного литья. Поскольку эти трубы более хрупкие, то от горизонтальных перешли к вертикальным, свободно висящим змеевикам.

Производство этилена включает следующие узлы: пиролиз, подготовку пирогаза к компримированию, компримирование пирогаза, его очистку от сернистых соединений и осушку, газоразделение. Принципиальная схема этиленового производства ЭП-300, перерабатывающая в качестве сырья бензиновые фракции, приведена на рис. 1.



**Рис. 1. Схема производства ЭП-300:**

1 – теплообменные аппараты; 2 – барабан-паросборник; 3 – закально-испарительные аппараты; 4 – печи пиролиза бензина; 4а – печь пиролиза этана; 5 – пароперегреватель; 6 – колонна первичного фракционирования; 7 – сепаратор; 8 – отстойник; 9 – отпарная колонна; 10 – сепараторы; 11<sub>1-5</sub> – компрессоры; 1-5 – ступени; 12 – колонна щелочной очистки; 13 – осушители; 14 – деметанизатор; 15 – холодный блок; 16 – этан-этиленовая колонна; 17 – ректоры гидрирования; 18 – деэтанализатор; 19 – пропан-пропиленовая колонна; 20 – депропанализатор; 21 – дебютанализатор; 22 – депентанализатор

**Узел пиролиза.** Углеводородное сырье подвергается пиролизу в смеси с водяным паром в печи 4. Этановая фракция после отделения газоразделения (этан-рецикл) также пиролизуется в печи 4а. Реакционная смесь печей с температурой 815-850°C подвергается закалке в закалочно-испарительных аппаратах 3. Здесь за счет охлаждения пирогаза до 350-450°C вырабатывается пар давлением 11-14 МПа, который после отделения от воды в барабанах-паросборниках 2 и перегрева в пароперегревателе 5 до 540°C используется для привода турбин пирогазового и пропиленового компрессоров, а также для насосов подачи питательной воды.

**Подготовка пирогаза.** Парогазовая смесь, охладившись дополнительно до 175-180°C в результате смешения с циркулирующим котельным топливом, поступает в колонну первичного фракционирования 6. Из куба этой колонны отводится обезвоженная тяжелая фракция - котельное топливо, а сверху - более легкие фракции.

Тепло циркулирующего котельного топлива расходуется на подогрев сырья и выработку пара низкого давления. Поток, уходящий с верха колонны 6 при температуре 95 – 110°C, охлаждается в теплообменниках 1 до 40°C и поступает в сепаратор 7, где пирогаз отделяется от сконденсировавшихся углеводородов и воды, которые затем разделяются в отстойнике 8. Часть пирооконденсата подается в колонну первичного фракционирования в качестве орошения основное количество его в смеси с жидкими продуктами пиролиза, выделившимися на стадии компримирования пирогаза, направляется в депентанизатор 22. Вода, после выделения из нее углеводородов в отпарной колонне 9, поступает в узел получения пара разбавления, откуда пар разбавления подается в печи пиролиза.

**Компримирование, очистка и осушка.** Пирогаз из сепаратора 7 с температурой 40°C поступает на всасывающую линию первой ступени пятиступенчатого пирогазового компрессора 11. На I-IV ступенях он компримируется до давления 1,9 МПа, охлаждается в межступенчатых

холодильниках *1*, отделяется от жидких углеводородов в сепараторах *10*, после чего передается на очистку. Очищается пирогаз от сероводорода и диоксида углерода в колонне щелочной очистки *12* при давлении 1,9 МПа и температуре 45-50°C. Затем он охлаждается в холодильнике *1* и компримируется до давления 4 МПа в V ступени компрессора *11*. Далее пирогаз охлаждается в холодильниках *1* до 15°C и поступает в осушители *13*, заполненные цеолитами, где он осушается до точки росы минус 60 – минус 70°C.

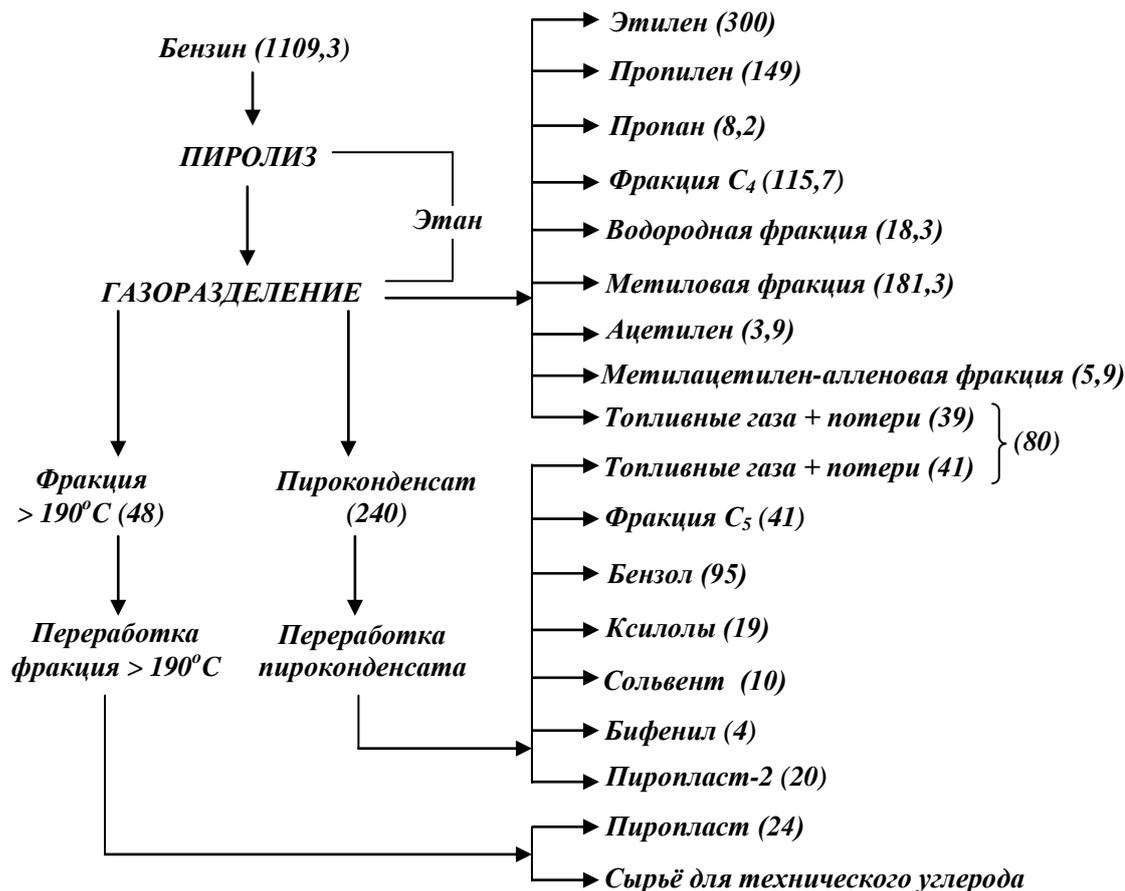
**Газоразделение.** Осушенный пирогаз последовательно охлаждается в холодильниках *1* до минус 130°C и направляется в деметанизатор *14*. С верха деметанизатора отводятся водород и метан, разделение которых осуществляется в холодном блоке *15*, а кубовый продукт из него подается в этан-этиленовую колонну *16*. Верхний продукт колонны *16* - этан-этиленовая фракция - подвергается селективному гидрированию водородом в реакторах *17* для удаления ацетиленов с помощью палладий содержащих катализаторов.

С верха колонны *18* выделяется товарный этилен, с низа - этан, возвращаемый на пиролиз. Кубовый продукт колонны *16* направляется в колонну выделения пропан-пропиленовой фракции *19*, с верха которой фракция C<sub>3</sub> поступает на гидрирование в реакторы *17*, где происходит очистка ее от пропина (метил-ацетилен) и пропадиена (аллена). Разделение пропана и пропилена осуществляется в колонне *20*. Бутан-бутеновая фракция выделяется из кубового продукта пропан-пропиленовой колонны в дебутанизаторе *21*. Кубовый продукт колонны *21* в смеси с жидкими углеводородами, выделенными на стадии компримирования, поступает в депентанизатор *22*, с верха которого отбирается фракция C<sub>5</sub>, а с низа - пироконденсат.

Получаемая водородная фракция используется в реакторах гидрирования и направляется также на установку получения бензола.

Этиленовая установка ЭП-300 обеспечивает получение широкого ассортимента различных продуктов пиролиза. Материальный баланс

выработки товарной продукции (в тыс. т в год) при переработки бензина приведен ниже:



### Основное сырье и полупродукты

Газообразное сырье – этан, пропан, *n*-бутан и их смеси – является наилучшим сырьем с точки зрения получения максимальных выходов этилена и пропилена. Как уже отмечалось выше, состав продуктов пиролиза этого сырья зависит от глубины конверсии (степени превращения), которая в промышленной практике определяется конкретными условиями производства: необходимостью выработки заданного объема продуктов, загруженностью узла компримирования и системы газоразделения, энергетическими затратами и др. Ниже рассмотрено изменение некоторых показателей при пиролизе этана, так как на практике степень его превращения колеблется в широких пределах.

Экспериментальными данными показаны зависимости выходов этилена и метановодородной фракции, а также селективности по этилену (отношение выхода этилена к степени превращения этана) от степени превращения этана

для печей одного типа. В промышленности степень превращения этана колеблется от 0,53 до 0,73. С ее увеличением селективность падает, так как выход побочных продуктов растет быстрее, чем выход этилена. Следовательно, требуется больше сырья для получения заданного количества этилена. С уменьшением степени превращения возрастает доля возвращаемого на пиролиз этана, требуется большее число печей, увеличивается нагрузка на компрессор и систему газоразделения. На рис. 4 показано изменение расхода сырья, нагрузки на компрессор и печи пиролиза в зависимости от степени превращения. За базовый был взят режим при 60%-м превращении этана за проход. Как видно из рисунка, с уменьшением конверсии до 50% расход сырья сокращается на 4,7%, а нагрузка на компримирование возрастает на 14% относительно базового режима. Необходимое количество печей или их производительность при этом возрастает на 20 %.

При пиролизе любого сырья непревращенный этан всегда возвращается в процесс. И в этом случае степень его превращения может определяться конкретными условиями. Так, при пиролизе бензина в режиме средней жесткости, когда необходимо обеспечить значительный выход пропилена, а компримирование является «узким местом» целесообразно повысить степень превращения этана, чтобы за счет снижения возврата его на пиролиз увеличить расход бензина.

В литературе даны выходы продуктов пиролиза этана в промышленных печах при различных степенях его превращения. Как следует из данных таблицы, с увеличением степени превращения выход водорода меняется незначительно. То же относится и к пропилену, в то же время выход метана резко увеличивается. Выход жидких продуктов из этана составляет 2-3%: большая часть из них представляет собой ароматические углеводороды: бензол - 1,3%, толуол - 0,2%, углеводороды C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> - 0,6% и тяжелая смола - 0,3%.

Резко отличный состав продуктов получается при пиролизе этана в печах Millisecond. Здесь при времени пребывания в змеевике  $\approx 0,07$  с и температуре  $900^{\circ}\text{C}$ , а также за счет низкой конверсии этана образуется мало метана, пропилена и жидких продуктов пиролиза, что обеспечивает высокую селективность процесса.

В настоящее время с целью улучшения технико-экономических показателей процесса на пиролиз совместно с этаном возвращаются и другие потоки (рецикл), содержащие также олефины, в частности пропилен. На установках с абсорбционным газоразделением этан-рецикл всегда содержит некоторое количество пропилена. Исследования пиролиза такого сырья, показали, что содержание пропилена в пирогазе практически не зависит от исходной концентрации в сырье, и в смеси с этаном он быстро конвертируется. На таблице 3 показано изменение степени превращения пропилена, содержание которого в исходном сырье составляло 7,2-9,8%, от степени превращения этана. При 50%-й конверсии этана выход пропилена составляет 1,5-2,0%, т. е. соответствует величине, которая получается при пиролизе чистого этана. В табл. 10 приведены выходы продуктов при пиролизе пропана и *n*-бутана.

Таблица 3

*Условия процесса и выход продуктов при пиролизе этана в промышленных печах различного типа*

Показатель	Тип змеевика печи				
	Вертикаль- ный	Горизон- тальный	Верти - кальный	Горизон - тальный	«Милли - секонд»
Температура в змеевике, $^{\circ}\text{C}$ :					
вход	680	670	640	600	—
выход	835	830	835	845	900
Разбавление паром, %	40	30	40	30	—
Время реакции, с	—	—	0,85	1,80	0,07
Степень превращения этана, %	60,0	63,2	67,4	78,5	53,0
Выход, %:					
$\text{H}_2$	3,71	4,18	4,42	5,72	3,30
$\text{CH}_2$	3,335	5,60	7,36**	9,66	2,70
$\text{C}_2\text{H}_2$	0,20	—	0,50	0,94	0,70
$\text{C}_2\text{H}_4$	48,68	48,90	48,30	54,80	43,10
$\text{C}_2\text{H}_6$	39,27	36,40	32,20	21,30	47,00
$\text{C}_3\text{H}_6$	1,09	1,47	1,48	1,57	0,70

C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,21	0,14	0,14	0,13	0,10
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,12	0,88	1,74	2,06	0,20
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,21	0,14	0,60	0,12	1,00
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,30	0,20	0,18	0,12	0,70
C <sub>6+</sub>	1,60	1,96	3,00	3,70	0,40

Подаваемый на пиролиз пропан обычно имеет концентрацию 99% и в качестве примесей в нем присутствуют этан и бутан. В промышленных условиях степень превращения пропана достигает 85-90%. По сравнению с этаном выход этилена при пиролизе пропана в 2 раза ниже в расчете на полную конверсию сырья. Однако пропан дает высокий выход пропилена, который при невысоких степенях превращения может составлять 18-19%, а с учетом рецикла - до 23%. При высоких степенях превращения пропана наблюдается следующее распределение жидких продуктов пиролиза (в %):  $\Sigma C_5 \approx 1,2$ , бензол - 2,8, толуол - 0,7, ароматические углеводороды C<sub>8</sub> - 0,7, неароматические углеводороды C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>  $\approx 1,3$  и тяжелая смола  $\approx 0,4$ .

Технический бутан, поступающий на пиролиз, содержит 92-96% *n*-бутана. Основные примеси в нем - *изо*-бутан и пропан; первая из них является нежелательной, поскольку выход этилена из нее весьма низок. Выходы этилена и пропилена из *n*-бутана почти такие же, как из пропана, а жидких продуктов получается на 2-3% больше.

В последние годы в мировом производстве этилена наблюдается тенденция использовать в качестве сырья сжиженные углеводородные газы. При этом возникают проблемы совместного пиролиза различных углеводородов - сырья и потоков рецикла. Мнения исследователей расходятся. Так, Г. Фромент с сотрудниками считает, что выход этилена при совместном пиролизе этана и пропана, этана и бутана, а также пропана и бутана падает по сравнению с теми процессами, когда углеводороды пиролизуются отдельно до той же степени превращения. По мнению А. Мола, совместный пиролиз этана с пропаном способствует увеличению выхода этилена на 1,5% по сравнению с отдельным пиролизом этих углеводородов. Используя программу «Терасуг», авторами проведены

расчеты совместного и отдельного пиролиза этана с пропаном при их различных содержаниях в смеси. В табл. 11 приведены результаты расчетов (для сравнения даны результаты расчетов отдельного пиролиза этих углеводородов при тех же степенях их превращения, как и при совместном пиролизе). Было учтено, что при отдельном пиролизе из пропана образуется этан, который должен быть полностью превращен, а продукты его пиролиза суммируются с продуктами пиролиза пропана. Расчеты показывают, что выход этилена при совместном пиролизе выше, чем при отдельном только при содержаниях этана в смеси более 70%; разница может достигать 2-3% (отн.). Однако при любых соотношениях углеводородов в смеси при совместном пиролизе выход пропилена ниже, а метана выше, чем их выход при отдельном пиролизе. Кроме того, при пиролизе этана вместе с другими углеводородами степень превращения  $C_2H_6$ , невысока, что приводит к повышенной нагрузке на компрессор и систему газоразделения.

Таблица 4  
*Результаты процессов совместного и отдельного пиролиза этана и пропана*

Показатель	Состав исходной смеси					
	25% $C_2H_6$ +75% $C_3H_8$		50% $C_2H_6$ +50% $C_3H_8$		75% $C_2H_6$ +25% $C_3H_8$	
	сов-мест-ный	отдельный*	сов-мест-ный	отдельный*	сов-мест-ный	отдельный*
Выход продуктов, %:						
$H_2$						
$CH_2$	1,66	1,51/1,72	1,93	1,89/2,03	2,30	2,38/2,44
$C_2H_4$	15,43	14,52/14,73	11,71	10,52/10,71	7,63	6,19/6,27
$C_2H_6$	30,56	27,90/30,70	31,89	30,14/10,71	33,74	32,88/32,96
$C_3H_6$	18,36	21,85/18,36	31,07	30,14/32,06	42,89	43,87/42,89
$C_3H_8$	12,33	12,61/12,65	8,26	32,43/31,07	4,63	5,08/5,10
Степень превращения, %:	13,03	13,03/13,03	8,72	8,83/8,85	4,60	4,60/4,60
этана		26,6		37,9		43,0
пропана		82,6		82,6		82,6
выход $C_2H_6$ из $C_3H_8$	—	3,55/—	—	2,36/—	—	1,07/—

На ряде производств пиролизу подвергается нефтезаводская этановая фракция, в которой содержится до 11% метана и 10-30% пропана. Состав продуктов пиролиза такого сырья представлен в табл. 12. Условно к газовому сырью может быть отнесена пропан-бутан-пентановая фракция, поскольку в

ней содержится >70% углеводородов  $C_3-C_4$  (в этой же таблице дан состав продуктов ее пиролиза).

## МАТЕРИАЛЬНЫЙ РАСЧЕТ

Исходные данные:

годовая производительность установки по этилену 57000

годовой фонд рабочего времени 8000 ч;

состав исходной этановой фракции (ф/, %):  $C_2H_4$  - 0,73;  $C_2H_6$  - 89,80;  $C_3H_6$  - 4,69;  $C_3H_8$  - 4,70;  $C_4H_8$  - 0,08

массовое отношение водяной пар: этановая фракция = 0,4:1,0;

температура процесса 845°C.

*Последовательность расчета:*

а) определяют степень конверсии этана в этилен по целевой реакции пиролиза;

б) рассчитывают объемный расход компонентов этановой фракции на входе в трубчатую печь (основной аппарат пиролизной установки);

в) определяют изменение состава газа в процессе пиролиза и состав газа на выходе из трубчатой печи.

Схема потоков узла пиролиза приведена на рис.2.

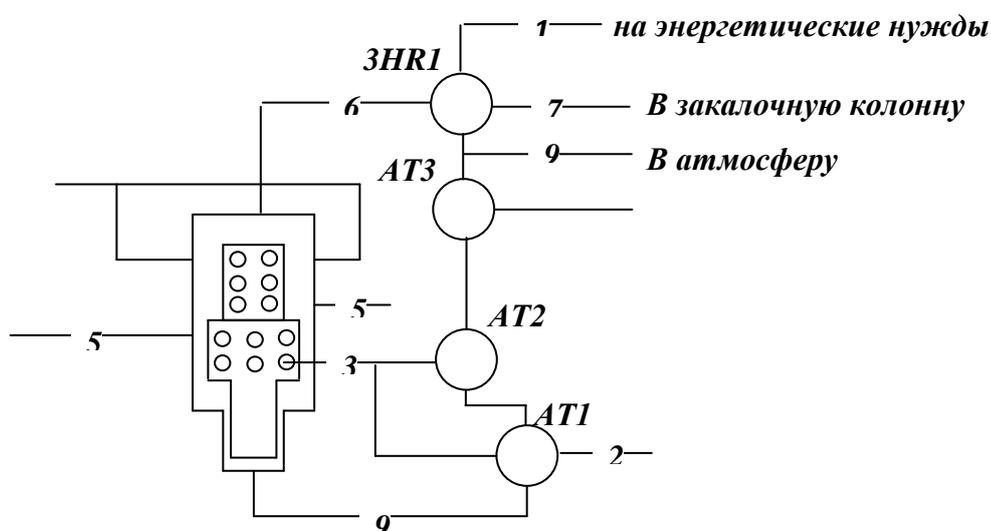


Рис.2. Схема потоков узла пиролиза:

1 – этановая фракция; 2 – водяной пар; 3 – парогазовая смесь; 4 – топливные газы; 5 – воздух; 6,7 – пирогаз; 8 – умягченная вода; 9 – продукты сгорания; 10 – пар высокого давления;

П1 – печь пиролиза; АТ1 – АТ3 – теплообменники; ЗИА1 – закалочно-испарительный аппарат

Кинетика основной реакции процесса пиролиза  $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$  удовлетворительно описывается уравнением первого порядка:

$$K = (2,303/\tau) \lg [a/(a-x)],$$

где  $K$  – константа скорости реакции,  $c^{-1}$ ;  $\tau$  – время, прошедшее от начала реакции (оптимальная продолжительность пребывания реагентов в зоне высоких температур), с;  $a$ ,  $x$  – количество реагента исходное и вступившее в реакцию соответственно, %.

Константу скорости реакции определяют по формуле:

$$\lg K = 14,676 - 15800/T$$

где  $T$  – температура процесса,  $K$  ( $T = 845 + 273 = 1118 K$ ).

$$\lg K = 14,676 - 15800/1118 = 0,544; \quad K = 3,5 c^{-1},$$

Продолжительность пребывания реагентов в зоне высоких температур определяют по формуле:

$$\lg \tau = -12,75 + 13700/T;$$

$$\lg \tau = -12,75 + 13700/1118 = -0,496; \quad \tau = 0,32 c.$$

Определяют степень конверсии этана:

$$3,5 = (2,303/0,32) \lg [100/(100-x)]; \quad x = 67,3\%.$$

Следовательно, степень конверсии этана  $\alpha = 0,673$ . Фактическая степень конверсии этана в этилен меньше за счет повышения давления до 0,5 МПа и наличия в этановой фракции более тяжелых компонентов. При температуре 845°C и времени контакта  $\tau = 0,32$  с степень конверсии этана в этилен составляет 60 % ( $\alpha' = 0,6$ ).

Селективность процесса по основной реакции равна:

$$B = \alpha/\alpha' = 0,6/0,673 = 0,89$$

Часовая производительность установки в расчете на 100%-й этилен составит:

$$57000 \cdot 1000/8000 = 7125 \text{ кг/ч или } 7125/28 = 254,5 \text{ кмоль/ч.}$$

Расход этана, находящегося в составе поступающей на пиролиз этановой фракции:

$$254,5/0,6=424,11 \text{ кмоль/ч.}$$

Общий расход этановой фракции:

$$424,11/0,898=472,3 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяют состав этановой фракции на входе в трубчатую печь (табл. 5).

Количество водяного пара на входе в трубчатую печь (поток 2):

$$64684-0,4=25874 \text{ кг/ч или } 1437,444 \text{ кмоль/ч.}$$

Таблица 5

Состав этановой фракции (поток)

Компонент	$\varphi_{\tau}(x_i), \%$	$n_{\tau}, \text{ кмоль/ч}$	$V_{\tau}, \text{ м}^3/\text{ч}$	$m_{\tau}, \text{ кг/ч}$	$\omega_i, \%$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,73	15,121	339	423	0,65
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	89,80	1860,118	41666	55804	86,27
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4,69	97,149	2176	4080	6,31
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,70	97,356	2181	4284	6,62
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,08	37	37	93	0,15
$\Sigma$	100,00	2071,401	46399	64684	100,00

Количество парогазовой смеси на входе в трубчатую печь (поток 3):

$$14748,26+5899,34=20647,6 \text{ кг/ч.}$$

По основной реакции



расход этана составляет 1116,071 кмоль/ч или 33482 кг/ч; образуется:

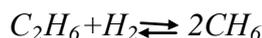
этилена: 254,5 кмоль/ч или 7126 кг/ч;

водород: 254,5 кмоль/ч или 509 кг/ч.

Всего конвертируется этана:

$$424,1-0,673=285,4 \text{ кмоль/ч.}$$

По реакции образования метана



расходуется:

этана:  $485,4-254,5=30,9$  кмоль/ч или 927 кг/ч;

водорода: 30,1 кмоль/ч или 61,8 кг/ч;

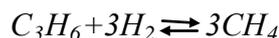
образуется метана:

$$30,9*2=61,8 \text{ кмоль/ч или } 988,8 \text{ кг/ч.}$$

Остается этана в составе пирогаза:

$$424,1-285,4=138,7 \text{ кмоль/ч или } 4161 \text{ кг/ч.}$$

Пропилен в составе этановой фракции конвертируется по двум реакциям:



По реакции 3, согласно экспериментальным данным, расходуется 8,5% пропилена, что составляет:

$$31,1 \cdot 0,085 = 2,6 \text{ кмоль/ч или } 347 \text{ кг/ч};$$

образуется:

$$\text{ацетилен: } 2,6 \text{ кмоль/ч или } 67,6 \text{ кг/ч};$$

$$\text{метана: } 2,6 \text{ кмоль/ч или } 41,6 \text{ кг/ч}.$$

По реакции 4 расходуется 26% пропилена, что составляет:

$$31,1 \cdot 0,260 = 8,1 \text{ кмоль/ч или } 339,6 \text{ кг/ч};$$

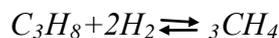
образуется метана:

$$8,1 \cdot 3 = 24,3 \text{ кмоль/ч или } 388,8 \text{ кг/ч}.$$

Расход водорода составляет 75,777 кмоль/ч или 151 кг/ч. Остается пропилен в составе пирогаза:

$$97,149 - 8,258 - 25,259 = 63,632 \text{ кмоль/ч или } 2672 \text{ кг/ч}.$$

Пропан в составе этановой фракции конвертируется по следующим реакциям:



По реакции 5 расходуется 55,0% пропана, что составляет:

$$31,1 \cdot 0,55 = 17,1 \text{ кмоль/ч или } 752,6 \text{ кг/ч};$$

образуется:

$$\text{бутадиена: } 17,1/2 = 8,5 \text{ кмоль/ч или } 476 \text{ кг/ч};$$

$$\text{метана: } 17,1 \text{ кмоль/ч или } 273,6 \text{ кг/ч};$$

$$\text{водорода: } 8,5 \text{ кмоль/ч или } 17 \text{ кг/ч}.$$

По реакции 6 расходуется 6,0% пропана, что составляет:

$$31,1 \cdot 0,06 = 1,9 \text{ кмоль/ч или } 79,8 \text{ кг/ч};$$

образуется:

$$\text{бутиленов: } 3,8/2 = 1,9 \text{ кмоль/ч или } 106,4 \text{ кг/ч};$$

метана:  $3,8$  кмоль/ч или  $60,8$  кг/ч.

Всего содержится бутиленов в пирогазе:

$$1,9+1,078=2,978 \text{ кмоль/ч или } 166,8 \text{ кг/ч.}$$

По реакции 7 расходуется  $8,5\%$  пропана, что составляет:

$$31,1 \cdot 0,085 = 2,64 \text{ кмоль/ч или } 166,8 \text{ кг/ч;}$$

образуется:

пентенов:  $2,64/2=1,32$  кмоль/ч или  $92,4$  кг/ч;

метана:  $1,32$  кмоль/ч или  $21,1$  кг/ч;

водорода:  $1,32$  кмоль/ч или  $2,64$  кг/ч.

По реакции 8 расходуется  $10\%$  пропана, что составляет:

$$31,1 \cdot 0,1 = 3,11 \text{ кмоль/ч или } 136,34 \text{ кг/ч;}$$

образуется:

бутана:  $3,11/2=1,535$  кмоль/ч или  $89,03$  кг/ч;

этилена:  $1,535$  кмоль/ч или  $42,98$  кг/ч;

водорода:  $1,535$  кмоль/ч или  $3,07$  кг/ч.

По реакции 9 расходуется  $17,5\%$  пропана, что составляет:

$$31,1 \cdot 0,175 = 5,44 \text{ кмоль/ч или } 239,4 \text{ кг/ч.}$$

Расход водорода составляет:

$$5,44 \cdot 2 = 10,98 \text{ кмоль/ч или } 21,76 \text{ кг/ч.}$$

Образуется метана:

$$5,44 \cdot 3 = 16,32 \text{ кмоль/ч или } 261,12 \text{ кг/ч.}$$

Остается пропана в пирогазе:

$$31,1 - (17,1 + 3,8 + 2,64 + 3,11 + 5,44) = 0,99 \text{ кмоль/ч или } 43,56 \text{ кг/ч.}$$

Бутадиен взаимодействует с этиленом по реакции



В эту реакцию вступает  $23,5\%$  образовавшегося бутадиена, что составляет:

$$8,5 \cdot 0,235 = 2,0 \text{ кмоль/ч или } 108 \text{ кг/ч.}$$

Расход этилена составляет:  $2,0$  кмоль/ч или  $56$  кг/ч;

образуется:

бензола:  $2$  кмоль/ч или  $156$  кг/ч;

водорода  $2 \cdot 2 = 4$  кмоль/ч или  $8$  кг/ч.

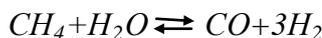
Остается бугадиена:

$$5,8 - 2 = 3,8 \text{ кмоль/ч или } 194,4 \text{ кг/ч.}$$

Всего образуется метана по реакциям 2-7,9:

$$61,8 + 2,6 + 24,3 + 171 + 3,8 + 1,32 + 16,32 = 127,24 \text{ кмоль/ч или } 2035,8 \text{ кг/ч.}$$

По реакции



конвертируется 2,6% метана, что составляет:

$$127,24 \cdot 0,026 = 3,31 \text{ кмоль/ч или } 53 \text{ кг/ч.}$$

Расход водяного пара: 3,31 кмоль/ч или 60 кг/ч;

образуется:

$$\text{оксида углерода: } 3,31 \text{ кмоль/ч или } 92,7 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{водорода: } 3,31 \cdot 3 = 9,93 \text{ кмоль/ч или } 19,9 \text{ кг/ч.}$$

Остается:

$$\text{метана: } 127,24 - 3,31 = 123,93 \text{ кмоль/ч или } 1982,88 \text{ кг/ч;}$$

$$\text{водяного пара: } 389,2 - 3,31 = 385,89 \text{ кмоль/ч или } 6946 \text{ кг/ч;}$$

где 389,2 - молярный поток водяного пара на входе в трубчатую печь (поток 2), кмоль/ч.

Образуется водорода по реакциям

$$254,5 + 8,5 + 1,32 + 1,535 + 4 + 9,93 = 279,8 \text{ кмоль/ч или } 559,57 \text{ кг/ч.}$$

Расход водорода по реакциям 2, 4, 9:

$$30,9 + 24,3 + 10,93 = 66,13 \text{ кмоль/ч или } 132,26 \text{ кг/ч.}$$

Остается водорода в пирогазе:

$$279,8 - 66,13 = 213,67 \text{ кмоль/ч или } 427,34 \text{ кг/ч.}$$

Этилена в составе этановой фракции содержится 3,2 кмоль/ч (см. табл. 5), образуется по реакции 17,96 кмоль/ч, расходуется по реакции 22,49 кмоль/ч.

Остаток  $3,2 + 1,535 - 2 = 2,735$  кмоль/ч представляет собой потери на стадии выделения этилена из пирогаза. В составе пирогаза (на выходе из трубчатой печи) содержится этилена:

$$254,5 + 2,735 = 257,235 \text{ кмоль/ч или } 7202,58 \text{ кг/ч.}$$

Таблица 5

## Состав пирогаза (поток б)

Компонент	$n_{\tau}$ , кмоль/ч	$x_i$ , %	$V_{\tau}$ , м <sup>3</sup> /ч	$m_{\tau}$ , кг/ч	$\omega_i$ , %
Сухой газ:					
метан	458,021	13,97	10260	7329	11,29
ацетилен	8,258	0,25	185	215	0,33
этилен	1129,768	34,46	25307	31633	48,74
этан	608,259	18,55	13625	18248	28,11
пропилен	63,632	1,94	1425	2672	4,12
пропан	2,921	0,09	65	129	0,20
бутадиен-1,3	20,481	0,62	459	1106	1,70
бутилены	4,577	0,14	102	256	0,39
бутан	4,868	0,15	109	283	0,44
пентены	4,138	0,13	93	290	0,45
бензол	6,292	0,19	141	491	0,76
водород	955,473	29,14	21403	1910	2,94
оксид углерода	12,236	0,37	274	342	0,53
Σ	3278,914	100,00	73448	64904	100,00
Водяной пар	1425,218	–	31925	25654	–
<b>Всего</b>	<b>4704,132</b>	–	<b>105373</b>	<b>90558</b>	–

Потери этилена составляют:

$2,735 \cdot 100 / 257,235 = 1,06\%$ , что соответствует оптимальному технологическому режиму. Коксообразованием в процессе пиролиза пренебрегают.

Необходимые округления при определении массовых потоков компонентов (в кг/ч) обусловлены точностью расчетов и необходимостью соблюдения закона сохранения масс.

*Расчет основных расходных коэффициентов.* Для получения 7126 кг/ч 100%-го этилена затрачивается 14748,26 кг/ч этановой фракции и 5899,34 кг/ч водяного пара.

Рассчитывают расходные коэффициенты:

*по этановой фракции:*  $14748,36 / 71,26 = 2,1 \text{ кг/кг}$ ,

*по водяному пару:*  $5899,34 / 7126 = 0,83 \text{ кг/кг}$ .

что соответствует показателям эксплуатации промышленных установок.

Образуется дополнительно на 1 т этилена, кг:

*пропилена:*  $2672 / 31,250 = 85,5$ ;

*бутадиена-1,3:*  $1106 / 31,250 = 35,4$ ;

*бензола:*  $491 / 31,250 = 15,7$ .

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА

### *Назначение, устройство и основные размеры.*

#### *Определение числа реакторов*

Трубчатый пиролизный реактор с огневым обогревом (трубчатая печь) предназначен для высокотемпературного пиролиза жидких и газообразных углеводородов с получением газообразного этилена. Для расчета выбрана четырехпоточная трубчатая печь градиентного типа с излучающими стенками топки и трубными экранами двухстороннего облучения. Печь состоит из радиантной (топочной) и конвективной камер; в последней происходит предварительный нагрев этановой фракции в смеси с водяным паром.

Техническая характеристика печи:

<i>Тепловая нагрузка, кВт</i>	<i>12·10</i>
<i>Нагрузка по этановой фракции, кг/ч</i>	<i>7370</i>
<i>Производительность по этилену, кг/ч</i>	<i>3730</i>

Техническая характеристика камер:

	Конвективная	Радиантная
Площадь поверхности теплообмена труб, м <sup>2</sup>	110	130
Давление рабочее, мПа:		
на входе	0,55	0,35
на выходе	0,35	0,17
Диаметр труб, мм	102x8	114x8
Рабочая длина труб, мм	5500	8500
Расчетная температура стенки труб, °С	800	990

Определяют число трубчатых печей для обеспечения заданной производительности. На установку подают 14748,26 кг/ч этановой фракции (см. состав потока 1); следовательно, необходимо трубчатых печей:

$$n = 14748 / 7370 = 2,0.$$

По данным табл. 6, образуется 7460 кг/ч этилена; следовательно, требуется трубчатых печей:

$$n = 7460 / 3730 = 2.$$

Таким образом, необходимо установить 2 трубчатых печей.

Последующие тепловой и конструктивный расчеты ведут на одну печь.

## Тепловой расчет трубчатой печи

Исходные данные:

состав материальных потоков 1, 2 и 6 см. Материальный расчет;

состав топливного газа - поток 4 ( $\varphi_i$  %):

$\text{CH}_4$  - 71,85;  $\text{C}_2\text{H}_4$  - 0,83;  $\text{C}_2\text{H}_6$  - 0,11;  $\text{H}_2$  - 26,61;  $\text{CO}$  - 0,60; температура, °С:

этановой фракции на входе в печь	105	воздуха (коэффициент избытка 1,05; относительная влажность 80%)	25
перегретого пара на входе в печь	230	топливного газа	20
парогазовой смеси на входе в радиантную камеру	620	продуктов сгорания топливного газа	600
пирогаза на выходе из радиантной камеры	845		

давление перегретого пара 1,0 МПа.

**Цель расчета** - определение расхода топливного газа на сжигание в панельных горелках трубчатой печи.

Уравнение теплового баланса печи в общем виде:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_{\text{пот}},$$

где  $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5$  - тепловые потоки этановой фракции; перегретого водяного пара; топливного газа, поступающего на сжигание; сгорания топливного газа; поступающей в печь воздуха соответственно, кВт;  $Q_6$  - теплота, расходуемая на осуществление химических реакций, кВт;  $Q_7, Q_8$  - тепловые потоки пирогаза и продуктов сгорания соответственно, кВт;  $Q_{\text{пот}}$  - теплопотери в окружающую среду, кВт.

Для определения значений  $Q_1$  и  $Q_3$  используют исходные данные и данные материального баланса табл.

Рассчитывают значения средних молярных теплоемкостей этановой фракции ( $T = 105 + 273 = 378 \text{ K}$ ) и топливного газа ( $T = 20 + 273 = 293 \text{ K}$ ):

	$x_i, \%$	$C_i,$ Дж/(моль·К)	$C_i x_i / 100,$ Дж/(моль·К)
Этановая фракция (поток 1):			
$\text{C}_2\text{H}_4$	0,73	0,17	0,001
$\text{C}_2\text{H}_6$	89,80	20,5	18409
$\text{C}_3\text{H}_6$	4,69	1,1	0,051
$\text{C}_3\text{H}_8$	4,70	1,1	0,052

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,08	0,02	0,00011
<b>Σ</b>	<b>100,0</b>	–	<b>18,5131</b>
Топливного газа (поток 4):			
CH <sub>4</sub>	71,85	7,91	5,68
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,83	9,99	0,08
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,11	11,88	0,013
H <sub>2</sub>	26,61	0,005	0,001
CO	0,60	6,62	0,04
<b>Σ</b>	<b>100,0</b>	–	<b>6,873</b>

Тепловые потоки этановой фракции и топливного газа:

$$Q_1 = [472,27 / (2 \cdot 3600)] \cdot (18,5131 \cdot 105) = 116,63 \text{ кВт};$$

$$Q_3 = [V_r / 22,4] \cdot 6,813 = 6,08 V_r \text{ кВт};$$

где  $V_r$  - расход топливного газа, м<sup>3</sup>/с.

Тепловой поток перегретого водяного пара (поток 2):

$$Q_2 = [(5899,3 / (2 \cdot 3600))] \cdot 660,45 = 541,14 \text{ кВт},$$

где 5899,3 - расход перегретого пара, кг/ч (рассчитано ранее); 660,45 - энтальпия перегретого пара при температуре 230°C и давлении 1 МПа, кДж/кг.

Для определения значений  $Q_4$  и  $Q_5$  рассчитывают низшую объемную теплоту сгорания топливного газа и количество воздуха, необходимого для сжигания. Низшую удельную теплоту сгорания любого топлива находят по формуле Менделеева:

$$\Delta H^\circ_{сгор} = 339,1 \omega_c + 1030 \omega_H - 108,9(\omega_o - \omega_s) - 25,1 \omega_{H_2O},$$

где  $\Delta H^\circ_{сгор}$  - низшая удельная теплота сгорания, кДж/кг;  $\omega_c, \omega_H, \omega_o, \omega_s, \omega_{H_2O}$  - массовые доли углерода, водорода, кислорода, летучей серы и воды соответственно, %.

Для определения элементного состава топливного газа рассчитывают его массовый состав:

	<b>M<sub>r</sub></b>	<b>x<sub>i</sub>, %</b>	<b>M<sub>r</sub>x<sub>i</sub></b>	<b>ω<sub>i</sub>, %</b>
CH <sub>4</sub>	16	0,7185	11,4960	92,25
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	0,0083	0,2324	1,87
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	0,0011	0,0330	0,26
H <sub>2</sub>	2	0,2661	0,5322	4,27
CO	28	0,0060	0,1680	1,35
<b>Σ</b>	–	<b>1,0000</b>	<b>12,4616</b>	<b>100,00</b>

Определяют массовую долю элементов в топливном газе по формуле

$$\omega = \omega_i A_r n_i / M_r$$

где  $A_r$  - относительная атомная масса элемента;  $n_i$  - число атомов элемента в соединении.

$$\omega_c = 92,25 \cdot 12 \cdot 1/16 + 1,87 \cdot 12 \cdot 2/28 + 0,26 \cdot 12 \cdot 2/30 + 1,35 \cdot 12 \cdot 1/28 = 71,577\%;$$

$$\omega_H = 92,25 \cdot 4/16 + 1,87 \cdot 4/28 + 0,26 \cdot 6/30 + 4,27 \cdot 2/2 = 27,652\%;$$

$$\omega_o = 1,35 \cdot 16/28 = 0,771\%.$$

Массовые доли летучей серы и воды равны нулю.

Низшая удельная теплота сгорания топливного газа:

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор}} = 339,1 \cdot 71,577 + 1030 \cdot 27,652 - 108,9 \cdot 0,771 = 52669,4 \text{ кДж/кг}$$

$$\text{или } (52669,4 \cdot 12,4616) / 22,4 = 29301 \text{ кДж/м}^3.$$

Тепловой поток сгорания топливного газа:

$$\Phi_4 = 29301 V_r \text{ кВт.}$$

Теоретическое количество воздуха, необходимого для сжигания 1 кг газа:

$$L_0 = [0,0267\omega_c + 0,08\omega_H + 0,01(\omega_s - \omega_o)] / 0,23 =$$

$$= (0,0267 \cdot 71,577 + 0,08 \cdot 27,652 - 0,01 \cdot 0,771) / 0,23 = 17,89 \text{ кг/кг.}$$

При коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 1,05$  действительный расход воздуха составит:

$$17,89 \cdot 1,05 = 18,78 \text{ кг на 1 кг газа}$$

$$\text{или } [(18,78/1,293)12,4616] / 22,4 = 8,08 \text{ м}^3 \text{ на 1 м}^3 \text{ газа.}$$

где 1,293 - плотность сухого воздуха при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>.

При температуре воздуха 25°C и относительной влажности 80% его влагосодержание составляет  $16,29 \cdot 10^{-3}$  кг/кг или

$$16,29 \cdot 10^{-3} \cdot 29/18 = 26,24 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O на 1 м}^3 \text{ сухого воздуха,}$$

где 29 и 18 - молярные массы воздуха и воды, г/моль.

Расход влажного воздуха:  $8,080 + 0,026 = 8,106 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . Теплоемкость влажного воздуха при температуре 25°C (298 К):

$$0,21 + 29,12 \cdot 0,79 + 33,61 \cdot 0,02624 = 30,05 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\text{или } 30,05 / 22,4 = 1,342 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)},$$

где 29,37; 29,12 и 33,61 - молярные теплоемкости кислорода, азота и водяных паров соответственно, Дж/(моль · К).

Тепловой поток поступающего в печь воздуха (поток 5):

$$Q_5 = 8,106 \cdot V_r \cdot 1,342 \cdot 25 = (271,96 V_r) \text{ кВт.}$$

Определяют теплоты реакций (в кДж/моль)\*:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum \Delta H^{\circ}_{298(\text{кон})} - \sum \Delta H^{\circ}_{298(\text{исх})}$$

$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	$52,30 - (-84,67) = 136,97$
$C_2H_6 + H_2 \rightleftharpoons 2CH_4$	$2(-74,85) - (84,67) = -65,03$
$C_3H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_4$	$-74,85 + 226,75 = -131,49$
$C_3H_8 + 3H_2 \rightleftharpoons 3CH_4$	$3(-74,85) - 226,75 = -2,20$
$2C_3H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + 2CH_4 + H_2$	$2(-74,85) + 162,21 - 2(-103,85) = 220,21$
$2C_3H_8 \rightleftharpoons C_4H_8 + 2CH_4$	$2(-74,85) + (-0,13) - 2(-103,85) = 111,91$
$2C_3H_8 \rightleftharpoons C_5H_{10} + CH_4 + H_2$	$-74,85 + (-20,94) - 1(-103,85) = 133,85$
$2C_3H_8 \rightleftharpoons C_4H_{10} + C_2H_4 + H_2$	$52,30 - 126,15 - 2(-103,85) = 133,85$
$C_3H_8 + 2H_2 \rightleftharpoons 3CH_4$	$3(-74,85) - (-103,85) = -120,70$
$C_4H_6 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_6H_6 + H_2$	$82,93 - 52,30 - 162,21 = -131,58$
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$-110,53 - (-241,81) - (-74,85) = 206,13$

Рассчитывают теплоту, расходуемую на осуществление химических реакций, по формуле:

$$Q_6 = [1000 / (2 \cdot 3600)] \sum (n_{\tau(i)} q_{p(i)}) = 1000 / (2 \cdot 3600) [1116,071 \cdot 136,97 + 135,788(-65,03) + 8,258 \cdot 131,49 + 25,259(-2,20) + 26,773 \cdot 220,21 + 2,920 \cdot 57,87 + 4,138 \cdot 111,91 + 4,868 \cdot 133,85 + 17,037(-120,70) + 6,292(-131,58) + 12,226 \cdot 206,13] = [1000 / (2 \cdot 3600)] 151883,432 = 4687,760 \text{ кВт.}$$

Для определения теплового потока пирогаза рассчитывают молярные теплоемкости компонентов пирогаза при  $T = 845 + 273 = 1118 \text{ К}$ . С учетом состава газа средняя молярная теплоемкость составит:

$$C_{sm} = (76,00 \cdot 13,97 + 67,85 \cdot 0,25 + 100,36 \cdot 34,46 + 129,21 \cdot 18,55 + 163,55 \cdot 1,94 + 186,33 \cdot 0,09 + 173,92 \cdot 0,62 + 209,32 \cdot 0,14 + 241,80 \cdot 0,15 + 260,83 \cdot 0,13 + 213,92 \cdot 0,19 + 30,96 \cdot 29,14 + 32,95 \cdot 0,37) / 100 = 84,30 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Теплоемкость водяного пара  $42,00 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ .

Тепловой поток пирогаза (поток 6):

$$Q_7 = [(3278,914 \cdot 84,30 + 1425,218 \cdot 42,00) / (2 \cdot 3600)] \cdot 845 = 46,70 \text{ кВт.}$$

Для определения теплового потока продуктов сгорания рассчитывают количество продуктов сгорания, образующихся при сжигании 1 кг топливного газа:

$$m_{CO_2} = 0,0367 \omega_c = 0,0367 \cdot 71,577 = 2,627 \text{ кг/кг};$$

$$m_{H_2O} = 0,09 \omega_H = 0,09 \cdot 27,652 = 2,489 \text{ кг/кг};$$

$$m_{O_2} = 0,23 L_0 (\alpha - 1) = 0,23 \cdot 17,89 \cdot 0,05 = 0,206 \text{ кг/кг};$$

$$m_{n_2}=0,77 L_0 \alpha=0,77 \cdot 17,89 \cdot 1,05=14,464 \text{ кг/кг.}$$

Общее количество продуктов сгорания:

$$2,627+2,489+0,206+14,464=19,786 \text{ кг/кг.}$$

Проверка:  $1+\alpha L_0=1+1,05 \cdot 17,89=19,785 \text{ кг/кг.}$

На 1 кг топливного газа подают 18,78 кг воздуха, в котором содержится влаги

$$18,78 \cdot 16,29 \cdot 10^{-3}=0,306 \text{ кг.}$$

Всего влаги в продуктах сгорания содержится

$$2,489+0,306=2,795 \text{ кг/кг.}$$

Удельный объем продуктов сгорания:

$$(2,627/44+2,795/18+0,206/32+14,464/28)22,4=0,7380 \cdot 22,4=16,53 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Объемная доля диоксида углерода:

$$(2,627/44)100/0,7380=0,0597 \cdot 100/0,7380=8,09\%.$$

Аналогично рассчитывают содержание остальных компонентов. Состав продуктов сгорания  $[\varphi_i(x_i),\%]$ :  $CO_2$  - 8,09;  $H_2O$  - 21,04;  $O_2$  - 0,87;  $N_2$  - 70,00.

Объем продуктов сгорания в расчете на 1 м<sup>3</sup> подаваемого на сжигание топливного газа:

$$16,53 \cdot 12,4616/22,4=9,20 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Рассчитывают молярные теплоемкости компонентов продуктов сгорания при  $T=600+273=873 \text{ К}$ . Средняя молярная теплоемкость продуктов сгорания:

$$(50,91 \cdot 78,09+39,31 \cdot 21,04+33,93 \cdot 0,87+31,61 \cdot 70,00)/100=34,81 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\text{или } 34,81/22,4=1,554 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}.$$

Тепловой поток продуктов сгорания (поток 9):

$$Q_8=9,20 \cdot V_r \cdot 1,554 \cdot 600=8578,08 V_r \text{ кВт.}$$

Общий приход теплоты в печь составит:

$$Q_{\text{прих}}=439,708 + 2313,247 + 29,64V_r + 29\,301,00V_r + 271,96V_r = \\ = 2752,955 + 29602,60V_r \text{ кВт.}$$

Принимают, что теплотери в окружающую среду составляют 5% от общего прихода теплоты:

$$Q_{\text{ном}}=0,05(2752,955+29602,60V_r)=137,648+1480,13V_r \text{ кВт.}$$

Общий расход теплоты составит:

$$Q_{\text{расх}}=4687,760+8769,830+8578,08V_r + 137,648 + 1480,13V_r =$$

$$=13595,238+10058,210v_r \text{ кВт.}$$

Расход топливного газа определяют из уравнения теплового баланса печи:

$$2752,955+29602,59v_r=13595,238+10058,21v_r.$$

$$v_r=(13595,238-2752,955)/(29602,60-10058,21)=0,55475 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$\text{или } 0,55475 \cdot 3600=1997 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Уточняют статьи теплового баланса:

$$Q_3=29,64 \cdot 0,55475=16,443 \text{ кВт};$$

$$Q_4=29301 \cdot 0,55475=16254,730 \text{ кВт};$$

$$Q_5=271,96 \cdot 0,55475=150,870 \text{ кВт};$$

$$Q_8=8578,08 \cdot 0,55475=4758,690 \text{ кВт.}$$

Составляют тепловой баланс трубчатой печи (табл. 6). Теплотери уточняют по уравнению теплового баланса печи.

Расход сухого воздуха в горелки печи:

$$8,08 \cdot 1997=16136 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Количество продуктов сгорания топливного газа:

$$9,20 \cdot 1997=18372 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Для выполнения дальнейшего расчета печи определяют тепловой поток парогазовой смеси на входе в радиантную камеру при  $T=620+273=893 \text{ К}$ .

Таблица 6

*Тепловой баланс трубчатой печи*

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Тепловой поток этановой фракции	439,708	2,229	Теплота, расходуемая на осуществление химических реакций	4687,760	24,45
Тепловой поток перегретого пара	2313,247	12,06	Тепловой поток пирогаза	8769,830	45,73
Тепловой поток топливного газа	16,443	0,08	Тепловой поток продуктов сгорания	4758,690	24,82
Тепловой поток сгорания топливного газа	16254,730	84,78	Теплопотери в окружающую среду	958,718	5,00
Тепловой поток воздуха	150,870	0,79			
<b>Всего</b>	<b>19174,998</b>	<b>100,00</b>	<b>Всего</b>	<b>19174,998</b>	<b>100,00</b>

Рассчитывают среднюю молярную теплоемкость этановой фракции при  $T=893 \text{ К}$ :

$x_i, \%$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\Sigma$
	0,73	89,80	4,69	4,70	0,08	100,00

$C_i, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	90,05	115,99	142,70	168,16	187,75	–
$C_i x_i / 100,$ $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	0,6574	104,1590	104,1590	7,9035	0,1502	119,5627

Тепловой поток парогазовой смеси на входе в радиантную камеру:

$$Q_9 = [(2071,401 \cdot 119,5627 + 1437,444 \cdot 39,60) / (9 \cdot 3600)] \cdot 620 = 5828,496 \text{ кВт}.$$

где 1437,444 - расход перегретого пара, кмоль/ч;

39,60 - теплоемкость водяного пара, Дж/(моль·К).

Тепловая нагрузка конвективной камеры включает расход теплоты на нагревание сырья (этановой фракции) и перегретого водяного пара от температуры на входе в печь до температуры на входе в радиантную камеру:

$$Q_k = 5828,496 - 439,708 - 2313,247 = 3075,541 \text{ кВт}.$$

Тепловая нагрузка радиантной камеры включает расход теплоты на реакцию пиролиза и нагрев парогазовой смеси от 620 до 845°C (температура на выходе из радиантной камеры):

$$Q_p = 4687,760 + 8769,830 - 5828,496 = 7629,094 \text{ кВт}.$$

Общая тепловая нагрузка печи:

$$Q_{\text{полев}} = 3075,541 + 7629,094 = 10\,704,635 \text{ кВт}.$$

Теплопотери в окружающую среду и с продуктами сгорания составляют (в расчете на низшую теплоту сгорания топливного газа):

$$(5,00 + 24,82) / 84,78 = 0,35 \text{ или } 35\%;$$

к.п.д. печи:  $1 - 0,35 = 0,65$  или 65%.

### **Расчет трубчатой печи. Расчет радиантной камеры**

Площадь поверхности нагрева радиантных труб определяют по формуле

$$F_p = Q_p / \varphi_p,$$

где  $F_p$  - площадь поверхности радиантных труб, м<sup>2</sup>;  $Q_p$  - тепловая нагрузка радиантной камеры, кВт;  $\varphi_p$  - поверхностная плотность теплового потока радиантных труб, кВт/м<sup>2</sup>.

Поверхностную плотность теплового потока экранных реакционных труб в печах рассчитываемой конструкции принимают равной 60 кВт/м<sup>2</sup>, тогда

$$F_p = 7629,094 / 60 = 127 \text{ м}^2.$$

Площадь поверхности теплообмена радиантных труб в принятой конструкции печи составляет  $\approx 130 \text{ м}^2$ .

При наружном диаметре радиантных труб  $d_n=0,114 \text{ м}$  общая рабочая длина труб равна:

$$l_p = F_p / (\pi d_n) = 130 / (3,14 \cdot 0,114) = 363 \text{ м.}$$

Рабочая длина одной трубы  $8,5 \text{ м}$ , число труб  $n=363/8,5=43$ .

Принимаем число труб в каждом потоке равным 11, тогда общая длина труб в каждом реакционном змеевике (потоке) составит  $8,5 \cdot 11=93,5 \text{ м}$ .

Фактическая поверхность труб:

$$F_p = 11 \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 0,114 \cdot 8,5 = 134 \text{ м}^2.$$

По существующим нормам шаг размещения экранных труб  $t=0,25 \text{ м}$ . При шахматном расположении труб расстояние между вертикальными рядами

$$s = t\sqrt{3}/2 = 0,25 \cdot 1,73/2 = 0,215 \text{ м.}$$

Расстояние от излучающих стен до трубного экрана принимают равным  $1 \text{ м}$ , расстояния от нижней и верхней труб до потолка и пода печи принимают равными шагу размещения труб ( $0,25 \text{ м}$ ). Тогда для  $n=11$  высота радиантной камеры составит:

$$h_p = (11-1) \cdot 0,25 + 0,25/2 + 2 \cdot 0,25 = 3,125 \text{ м.}$$

Ширина четырехпоточной радиантной камеры:

$$2 \cdot 1 + 3s = 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0,215 = 2,645 \text{ м.}$$

При принятой рабочей длине труб  $8,5 \text{ м}$  объем радиантной камеры составит:

$$V_p = 3,125 \cdot 2,645 \cdot 8,5 = 70,3 \text{ м}^3.$$

Поверхностная плотность теплового потока:

$$7629,094/70,3 = 108,5 \text{ кВт/м}^2,$$

что соответствует оптимальным условиям эксплуатации печи (до  $120 \text{ кВт/м}^2$ ).

При температуре  $845^\circ\text{C}$  оптимальная продолжительность пребывания реагентов в зоне высоких температур составила  $\tau_{\text{опт}}=0,32 \text{ с}$  (рассчитана ранее). Пиролизу подвергают смесь углеводородов, поэтому общее время пребывания  $\tau_{\text{общ}}$  газовой смеси в зоне реакции для всех углеводородов

одинаково. Общее время пребывания газовой смеси в зоне реакции связано с оптимальным временем следующим соотношением:

$$\tau_{\text{общ}} \leq (1,8-2,1)\tau_{\text{опт}}$$

Определяют время пребывания смеси в радиантных трубах для рассчитанной конструкции трубного экрана (4 потока по 11 труб,  $d_{\text{тр}}=114 \times 8$  мм,  $l=8,5$  м). Предварительно рассчитывают плотность парогазовой смеси на входе в радиантную камеру и пирогаза на выходе из нее, линейную скорость парогазовой смеси.

Плотность парогазовой смеси: при нормальных условиях (273 К и 0,101325 МПа):

$$\rho_o' = 90558 / [(2071,401 + 1437,444)22,41] = 1,152 \text{ кг/м}^3,$$

где 90558 - массовый расход парогазовой смеси, кг/ч; 2071,401 и 1437,444 - молярные расходы этановой фракции и водяного пара, кмоль/ч;

на входе в радиантную камеру при  $T_n = 620 + 273 = 893$  К.  $p_n = 0,35$  МПа:

$$\rho_{\text{нач}} = \rho_o' T_o p_n / (T_n p_o) = 1,152 \cdot 273 \cdot 0,35 / (893 \cdot 0,101325) = 1,216 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность пирогаза:

при нормальных условиях:

$$\rho_o'' = 90558 / 105373 = 0,859 \text{ кг/м}^3.$$

где 105373 - объемный поток пирогаза на выходе из печи (см. табл. 6), м<sup>3</sup>/ч;

на выходе из радиантной камеры при  $T_k = 845 + 273 = 1118$  К и  $p_k = 0,17$

МПа:

$$\rho_{\text{кон}} = \rho_o'' T_o p_k / (T_k p_o) = 0,859 \cdot 273 \cdot 0,17 / (1118 \cdot 0,101325) = 0,352 \text{ кг/м}^3.$$

Средняя плотность парогазовой смеси в радиантной камере:

$$\rho_{\text{ср}} = (1,216 + 0,352) / 2 = 0,784 \text{ кг/м}^3.$$

Массовая скорость парогазовой смеси в радиантной трубе:

$$W = 90558 / (9 \cdot 3600 \cdot 4 \cdot 0,785 \cdot 0,098^2) = 92,7 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)},$$

где 4 - число потоков; 0,098 - внутренний диаметр трубы, м.

Линейная скорость парогазовой смеси:

на входе в радиантную камеру:

$$\omega_{\text{нач}} = 92,7 / 1,216 = 76,2 \text{ м/с};$$

на выходе из радиантной камеры:

$$\omega_{\text{кон}}=92,7/0,352=263,4 \text{ м/с};$$

средняя скорость:

$$\omega_{\text{ср}}=(76,2+263,4)/2=169,8 \text{ м/с}.$$

Время пребывания смеси в радиантных трубах:

$$\tau_{\text{общ}}=(8,5 \cdot 11)/169,8=0,55 \text{ с}.$$

Полученное общее время пребывания близко к минимальному времени:

$$\tau=0,32 \cdot 1,8=0,58 \text{ с},$$

следовательно, значение оптимального времени пребывания принято правильно.

Проверяют правильность принятого значения потери давления в радиантной зоне:

$$\Delta p=0,35-0,17=0,18 \text{ МПа}.$$

Потерю давления (гидравлическое сопротивление змеевиков) находят по формуле

$$\Delta p=\lambda l_{\text{экв}} W/(2d_{\text{вн}} p_{\text{ср}}),$$

где  $\Delta p$  - потеря давления, Па,  $\lambda$  - коэффициент гидравлического сопротивления;  $l_{\text{экв}}$  - эквивалентная длина труб одного потока, м;  $d_{\text{вн}}$  - внутренний диаметр трубы, м;  $W$  - массовая скорость парогазовой смеси, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $p_{\text{ср}}$  - средняя плотность парогазовой смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Для определения коэффициента гидравлического сопротивления вычисляют значение критерия Рейнольдса по формуле

$$Re=W_{\text{ср}} d_{\text{вн}}/V_{\text{см}},$$

где  $V_{\text{см}}$  - кинематическая вязкость парогазовой смеси в реакционном змеевике, м<sup>2</sup>/с.

Средняя температура парогазовой смеси:

$$t_{\text{ср}}=(620+845)/2=732,5^{\circ}\text{C}.$$

Динамическая вязкость этановой фракции при этой температуре принимается по основному компоненту - этану и составляет  $270 \cdot 10^{-7}$  Па·с, динамическая вязкость водяного пара -  $341 \cdot 10^{-7}$  Па·с.

Молярная (объемная) доля водяного пара в парогазовой смеси:

$$1437,444/(2071,401+1437,444)=0,41.$$

Динамическую вязкость газовой смеси определяют по формуле.

Средняя молярная масса смеси:

$$M_{cp} = 0,41 \cdot 18 + 0,59 \cdot 30 = 25,08;$$
$$x_1 M_1 / \mu_1 = (0,41 \cdot 18) / (341 \cdot 10^{-7}) = 21,64 \cdot 10^4 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{-1};$$
$$x_2 M_2 / \mu_2 = (0,59 \cdot 30) / (270 \cdot 10^{-7}) = 65,56 \cdot 10^4 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{-1};$$
$$\mu_{cm} = [25,08 / (21,64 + 65,56)] \cdot 10^{-4} = 287,6 \cdot 10^{-7} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Плотность парогазовой смеси:

при  $T_H = 893 \text{ К}$ :

$$\rho_k = p_0 (T_0 / T_H) = 1,152 (273 / 893) = 0,352 \text{ кг/м}^3,$$

при  $T_K = 1118 \text{ К}$ :

$$\rho_k = p_0 (T_0 / T_K) = 0,859 (273 / 1118) = 0,210 \text{ кг/м}^3$$

Средняя плотность парогазовой смеси:

$$\rho'_{cp} = (0,352 + 0,210) / 2 = 0,281 \text{ кг/м}^3.$$

Кинематическая вязкость парогазовой смеси:

$$\nu_{cm} = (287,6 \cdot 10^{-7}) / 0,281 = 100,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = (169,8 \cdot 0,098) / (100,2 \cdot 10^{-6}) = 166072.$$

Принимают среднее значение высоты выступов шероховатости  $l = 0,0001 \text{ м}$ .

Тогда относительная шероховатость равна  $l/d_{вн} = 0,0001 / 0,098 = 0,001$ .

По графику при  $Re = 1,66 \cdot 10^5$  и  $l/d_{вн} = 0,001$  находят значение коэффициента гидравлического сопротивления  $\lambda = 0,021$ .

Определяют эквивалентную длину труб одного потока радиантного змеевика по формуле

$$l_{экв} = n l'_{тр} + (n-1) \varphi d_{вн}$$

где  $l'_{тр}$  - полная длина трубы, м;  $\varphi$  - коэффициент, зависящий от типа соединения труб.

Принимают  $\varphi = 50$ , тогда

$$l_{экв} = 11 \cdot 9,5 + (11-1) \cdot 50 \cdot 0,098 = 153,5 \text{ м}.$$

Потеря давления в реакционном змеевике печи:

$$\Delta p = (0,021 \cdot 153,5 \cdot 92,7^2) / (0,098 \cdot 2 \cdot 0,784) = 0,18 \text{ МПа}.$$

что совпадает с принятым значением потери давления.

## ***Расчет конвективной камеры***

Температуру дымовых газов, покидающих радиантную камеру, находят из уравнения теплового баланса топки:

$$(Q_3+Q_4+Q_6)\eta_m-Q_{10}=Q_p,$$

где  $\eta_m$  - к. п. д. топки, принимают равным 0,97;  $Q_{10}$  - тепловой поток продуктов сгорания на выходе из радиантной камеры, кВт.

$$Q_{10}=(16,443+16\,254,730+150,870)\cdot 0,97-7629,094=8300,288 \text{ кВт}.$$

Тепловой поток продуктов сгорания при температуре 600°C (поток 9)  $Q_8=4758,690$  кВт; следовательно, при постоянной теплоемкости температура продуктов сгорания составила бы:

$$600\cdot 8300,288/4758,690=1046^\circ\text{C}.$$

Учитывая рост теплоемкости с увеличением температуры, принимаем температуру продуктов сгорания равной 1000°C и вычисляем молярные теплоемкости компонентов при  $T=1273$  К и среднюю молярную теплоемкость продуктов сгорания по рассчитанному ранее их составу:

$$\begin{aligned} C_{см} &= (55,12\cdot 8,09 + 43,65\cdot 21,04 + 35,54\cdot 0,87 + 33,32\cdot 70,00)/100 = \\ &= 37,276 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}) \text{ или } 37,276/22,4 = 1,664 \text{ кДж}/(\text{м}^3\cdot\text{К}). \end{aligned}$$

Тепловой поток продуктов сгорания:

$$Q'_{10}=9,20\cdot 0,55475\cdot 1,664\cdot 1000=8492,557 \text{ кВт}.$$

Фактическая температура продуктов сгорания:

$$1000\cdot 8300,288/8492,557=977^\circ\text{C}$$

В таком интервале температур ( $\Delta t=23^\circ\text{C}$ ) теплоемкость можно считать постоянной. При значительных отклонениях температуры продуктов сгорания от принятой ее уточняют методом последовательного приближения.

Площадь поверхности нагрева конвективных труб определяют по формуле:

$$F_k = \Phi_k / (k \Delta T_{cp}).$$

Коэффициент теплопередачи в конвективной камере вычисляют по формуле:

$$K = 1,1(\alpha_1 + \alpha_2),$$

где  $\alpha_1$  - коэффициент теплоотдачи конвекцией от продуктов сгорания к трубам, Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Коэффициент теплоотдачи конвекцией  $\alpha_1$  находят по формуле:

$$\alpha_1 = c\beta(\lambda_r/d_k)Re^{0,6}Pr^{0,38}.$$

где  $c$  - постоянная; для шахматного пучка труб  $c=0,33$ ,  $\beta$  - коэффициент, зависящий от числа рядов труб в пучке; полагая, что число рядов будет более 10, принимают  $\beta=1$ ;  $\lambda_r$  - коэффициент теплопроводности продуктов сгорания, Вт/(м·К).

Критерий Рейнольдса и Прандтля вычисляют при средней температуре продуктов сгорания в конвективной камере:

$$t_{cp} = (600 + 977)/2 = 788,5^\circ\text{C}.$$

Скорость газов рассчитывают для самого узкого сечения пучка. В камере конвекции устанавливают трубы с рабочей длиной  $l_{тр}=5,5$  м, наружным диаметром  $d_n=0,102$  м, в одном горизонтальном ряду в шахматном порядке установлено трубы с шагом  $t=0,172$  м. Наименьшая площадь свободного сечения составит:

$$f_r = [(n_1 - 1)t + 3d_n - n_1 d_n] l_{тр};$$

$$f_r = [(4 - 1)0,172 + 3 \cdot 0,102 - 4 \cdot 0,102] \cdot 5,5 = 2,28 \text{ м}^2$$

Линейная скорость продуктов сгорания в самом узком сечении пучка:

$$\omega = 18372 (273 + 788,5) / (3600 \cdot 273 \cdot 2,28) = 8,7 \text{ м/с}.$$

*Расчет теплофизических параметров продуктов сгорания.* Значения вязкостей компонентов продуктов сгорания рассчитывают по справочным данным.

Расчет динамической вязкости продуктов сгорания:

	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>Σ</b>
<b><math>M_i</math>, кг/моль</b>	44	18	32	28	—
<b><math>x_i</math>, %</b>	8,09	21,04	0,87	70,00	100,00
<b><math>M_i x_i / 100</math></b>	3,560	3,787	0,278	19,600	27,225
<b><math>\mu \cdot 10^7</math>, Па·с</b>	414	358	490	410	—
<b><math>[x_i M_i / (100 \mu_i)] \cdot 10^{-7}</math></b>	0,00860	0,01058	0,00057	0,04780	0,06755

$$\mu_{см} = 27,255 \cdot 10^{-7} / 0,06755 = 403 \cdot 10^{-7} \text{ Па·с}$$

Плотность продуктов сгорания:

$$\rho_{см} = (M_{см} / 22,4) (T_0 / T) = (27,225 / 22,4) 273 / (273 + 788,5) = 0,313 \text{ кг/м}^3.$$

Объемную теплоемкость продуктов сгорания находят из значения тепловых потоков  $Q_8$  (при температуре  $600^\circ\text{C}$ ) и  $\Phi_{10}$  (при температуре  $977^\circ\text{C}$ ):

$$c = (Q_8 + Q_{10}) / (2V_{n.c}t_{cp}) = (4758,690 + 8300,288) / (2 \cdot 5,103 \cdot 788,5) = 1,623 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}),$$

где  $V_{n.c}$  - объемный поток продуктов сгорания, равный  $18372/3600 = 5,103 \text{ м}^3/\text{с}$ ;  
 $t_{cp}$  - средняя температура продуктов сгорания,  $^\circ\text{C}$ .

Удельная теплоемкость продуктов сгорания:

$$c = 1,623 \cdot 22,4 / 27,225 = 1,335 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Критерий Прандтля для двухатомных газов  $Pr = 0,72$ .

Теплопроводность продуктов сгорания определяют по формуле:

$$\lambda = c\mu_{cm} / Pr = 1335 \cdot 403 \cdot 10^{-7} / 0,72 = 0,0747 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}).$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \omega dp_{cm} / \mu_{cm} = 8,7 \cdot 0,102 \cdot 0,313 / (403 \cdot 10^{-7}) = 6892.$$

Коэффициент теплоотдачи конвекцией:

$$\alpha_1 = 0,33 \cdot (0,0747 / 0,102) \cdot 6892^{0,6} \cdot 0,72^{0,33} = 43,6 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Коэффициент теплоотдачи конвекцией может быть также определен по формуле

$$\alpha_1 = 0,34 \cdot E \cdot W^{0,6} / d^{0,4},$$

где  $E$  - коэффициент, зависящий от физических свойств продуктов сгорания;  
 $W$  - массовая скорость продуктов сгорания,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

Значение коэффициента  $E$  при различной средней температуре газа приведено ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$	200	400	600	800	1000
$E$	18,0	20,5	22,5	24,0	25,0

Для средней температуры продуктов сгорания  $t_{cp} = 788,5^\circ\text{C}$ , коэффициент  $E = 23,9$ ;

$$W = 18372 / (3600 \cdot 0,313 \cdot 2,28) = 7,151 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$$

$$\alpha_1 = (0,34 \cdot 23,9 \cdot 7,151^{0,6}) / 0,102^{0,4} = 65,9 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Поскольку данное значение коэффициента теплоотдачи больше ранее рассчитанного, принимают коэффициент теплоотдачи  $\alpha_1 = 43,6 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .

Коэффициент теплоотдачи излучением  $\alpha_2$  определяют по эмпирическому уравнению Нельсона:

$$\alpha_2 = 0,025 t_{cp}^{-2},$$
$$\alpha_2 = 0,025 \cdot 788,5^{-2} = 17,7 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Коэффициент теплопередачи от продуктов сгорания к парогазовой смеси:

$$\kappa = 1,1(43,6 + 17,7) = 67,4 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Для определения средней разности температур между теплоносителями находят температуру парогазовой смеси на входе в конвективную камеру из уравнения теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_{11} + Q_{12},$$

где  $Q_{11}$  - тепловой поток этановой фракция после смешения, кВт;  $Q_{12}$  - тепловой поток перегретого водяного пара после смешения, кВт.

Объемная (молярная) доля водяного пара в парогазовой смеси равна 0,41 (рассчитана ранее), парциальное давление водяного пара при общем давлении смеси 0,55 МПа составит:

$$0,55 \cdot 0,41 = 0,225 \text{ МПа}.$$

Для первоначального расчета принимают температуру парогазовой смеси 130°C. Энтальпия перегретого водяного пара при  $p=0,225$  МПа и  $t=130$ °C составляет 2725,3 кДж/кг. Рассчитывают молярные теплоемкости компонентов этановой фракции при  $T=130+273=403$  К и среднюю молярную теплоемкость:

$$C_{cp} = (0,73 \cdot 54,33 + 89,80 \cdot 66,92 + 4,69 \cdot 80,63 + 4,70 \cdot 95,49 + 0,08 \cdot 112,48) / 100 =$$
$$= 68,8503 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Тепловой поток до смешения:

$$439,708 + 2313,247 = 2752,955 \text{ кВт}.$$

Тепловой поток после смешения:

$$(2071,401 - 0,8503 \cdot 130 + 25874 \cdot 2725,3) / (9 \cdot 3600) = 2748,598 \text{ кВт}.$$

Расхождение в балансе незначительно (0,16%), следовательно, температура парогазовой смеси после смешения принята верно.

Температурная схема теплообмена:

$$977^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ}} 600^\circ\text{C}, \quad \Delta t_{\max} = 600 - 130 = 470^\circ\text{C}$$

$$620^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{ПАРОВАЯ СМЕСЬ}} 130^{\circ}\text{C}, \quad \Delta t_{\min}=977-620=357^{\circ}\text{C}$$

Средняя разность температур между теплоносителями:

$$\Delta t_{\text{cp}} = (470+357)/2=413,5^{\circ}\text{C}, \quad \Delta T_{\text{cp}}=413,5 \text{ K.}$$

Площадь поверхности нагрева конвективных труб:

$$F=3075 \text{ 541}/(67,4 \cdot 413,5)=110 \text{ м}^2.$$

Таким образом, необходимо установить 16 рядов горизонтальных труб.

Суммарное число труб  $n=16 \times 4=64$ .

Фактическая площадь поверхности теплопередачи:

$$F=3,14 \cdot 0,102 \cdot 64 \cdot 5,5=112,7 \text{ м}^2.$$

Высота, занимаемая трубами в конвективной камере, при шаге размещения труб  $t_i=0,148$  м составит:

$$h=(16-1) \cdot 0,148=2,22 \text{ м.}$$

Получение этилена и пропилена в трубчатых печах. Наиболее широко распространенным реактором для термического разложения углеводородов является трубчатые печи, используемые в нефтехимической промышленности. В последние годы часто применяются двухкамерные трубчатые печи. В каждой из радиантных секций труб (потолочные экраны 9) имеются самостоятельные в одной камере, находящейся в средней части печи. Печь обогревается продуктами сгорания газообразного топлива в горизонтального расположенных форсунках 1.

Топочные газы из камер сгорания через перевальные стенки поступают в конвекционную камеру и через подземный канал печи (боров) б удаляются в дымовую трубу.

Тепловая напряженность топочного пространства таких печей  $35 \cdot 10^3$ - $70 \cdot 10^3$  ккал/(м<sup>3</sup>·ч), т. е. значительно меньше, чем в современных паровых котлах ( $500 \cdot 10^3$ - $2000 \cdot 10^3$  ккал/(м<sup>3</sup>·ч)). Тепловая напряженность поверхности нагрева радиантных труб для пиролиза газообразных углеводородов колеблется от  $20 \cdot 10^3$  до  $40 \cdot 10^3$  ккал/(м<sup>2</sup>·ч). В трубчатых печах коэффициент прямой отдачи, т. е. отношение количества тепла, переданного радиантными трубами, к общему полезному теплу, выделенному топливом при его сгорании, составляет 0,4-0,6.

При высокотемпературном пиролизе углеводородов используют бесшовные трубы диаметром от 60 до 152 мм из жаропрочных сталей (марки X18H10T, X18H12M2T, X23H18), а также из железохромистых сплавов, например <sup>112</sup> сплава № 2, содержащего 24-26% хрома и 4-6% алюминия. Трубы конвекционных змеевиков развальцованы в трубных решетках и соединены между собой съёмными калачами (ретурбендами). Ретурбенды обеспечивают прочное и герметичное соединение труб, а также доступность внутренней поверхности труб при чистке. В радиантных секциях трубы соединены сварными швами.

Двухкамерные трубчатые печи по сравнению с обычными однокамерными имеют ряд преимуществ: более высокий тепловой коэффициент полезного действия, более равномерный обогрев радиантных труб и почти в 1,5 раза большую производительность при одинаковых габаритах.

Тепловая мощность трубчатой печи зависит от ее производительности. В настоящее время эксплуатируются печи тепловой мощностью от 6 до 50 млн. ккал/ч. Тепловой к. п. д. зависит от конструкции печи, организации технологического процесса, избытка воздуха и температуры отходящих газов. Тепловой к. п. д. трубчатых печей колеблется в пределах 0,6-0,8.

К достоинствам трубчатых печей можно отнести простоту их конструкции, удобство эксплуатации и обслуживания. Наряду с этим трубчатые печи обладают существенными недостатками. Большие скорости материальных потоков в трубах, особенно в радиантных ( $W=180-200$  м/сек), создают сравнительно высокое гидравлическое сопротивление и как следствие этого повышенное давление, что снижает образование этилена. На изготовление и эксплуатацию трубчатых печей, применяющихся при дегидрировании этан-пропановых смесей и при других высокотемпературных процессах, расходуется большое количество труб из дорогостоящих легированных сталей. Во многих процессах температура настолько высока, что вообще исключается возможность применения металлических труб.

Высокими технико-экономическими показателями обладают печи Гипронефтемаш с излучающими стенами, целиком составленными из беспламенных панельных горелок. Благодаря этому топливо сгорает при почти теоретическом расходе воздуха; этим в значительной мере увеличивается теплопередача. Расстояние между экраном и излучающими стенами менее 1 м, что дает возможность создавать компактные конструкции печи.

Общий вид беспламенной панельной горелки для сжигания газообразного топлива приведено ниже. Горелка представляет собой часть излучающей стены печи. Размер такой горелки 500х500 мм. Топливный газ подается по трубе через распылитель 7 в смеситель 4, в который засасывается воздух. Количество воздуха можно регулировать заслонкой 8. Газовоздушная смесь из смесителя распределяется по трубкам 2. Равномерности распределения топливной смеси способствует отбойник 3. На трубки 2 надеты керамические сопла, равномерно расположенные по всей излучающей поверхности горелки. В керамических соплах горючая смесь нагревается до температуры воспламенения и полностью сгорает в туннелях на участке длиной 60-70 мм. Число туннелей зависит от требуемого количества тепла; на 1 м<sup>2</sup> излучающей поверхности может располагаться от 450 до 1260 туннелей диаметром 20 мм.

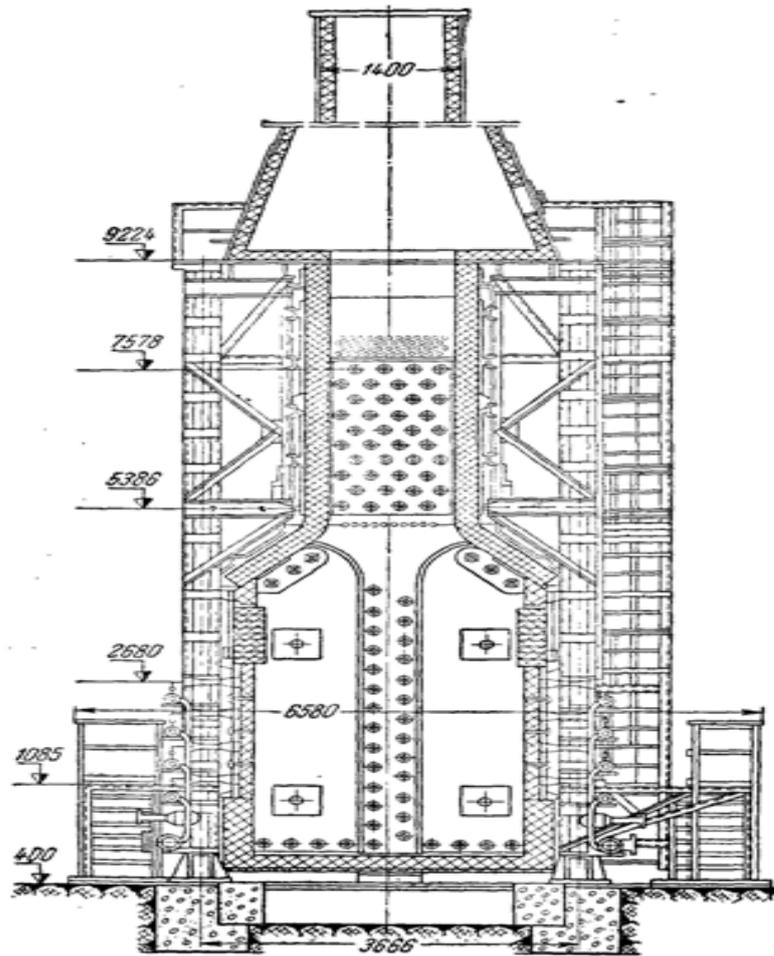


Рис. 3. Вертикальная трубчатая печь с излучающими стенами

## **ВЫВОДЫ**

Проведены целенаправленные исследования по изучению процессов гидрирования ароматических углеводородов – фенола и крезолов. Установлены оптимальные параметры технологических процессов пиролиза. При этом изучен процесс получения этилена пиролизом этана. Определены технические параметры и оптимальные условия процесса.

Определены температура, давление, соотношения основных и вторичных продуктов процесса производства этена.

Изучены физико-механические и эксплуатационные свойства готового продукта и сырья. По данным литературы и сведениями интернета была выбрана система производств этилена.

Выполнены, материальный баланс, тепловой баланс, механический расчёт основного оборудования процесса.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. **Наша главная цель – решительно следовать по пути широкомасштабных реформ и модернизации страны.** Доклад на заседании Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2012 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2013 год. 18 января 2013 года
2. Конструкционные материалы: Справочник. Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.; ил.
3. Тимонин А.С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования: Справочник. Т.1. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2002. -852 с.
4. Михалев М.Ф. и др. Расчет и конструирование машин и аппаратов химических производств: Примеры и задачи. - Л.: Машиностроение, 1984. - 301 с.
5. К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии.Л.:Химия,1987.
6. Лацинский А.А. Конструирование сварных химических аппаратов: Справочник. – Л.: Машиностроение, 1981. – 382 с., ил.
7. Смирнов Г.Г., Толчинский А.Р., Кондратьева Т.Ф. Конструирование безопасных аппаратов для химических и нефтехимических производств. – Л.: Машиностроение, 1988. -303 с.
8. Гидрирование ароматических углеводородов. Ю. А. Лейкин.  
<http://www.oval.ru/enc/30023.html>
9. Гидрирование ... Центр Водных Технологий в своей работе использует ионообменные смолы ... [www.water.ru/bz/...](http://www.water.ru/bz/)