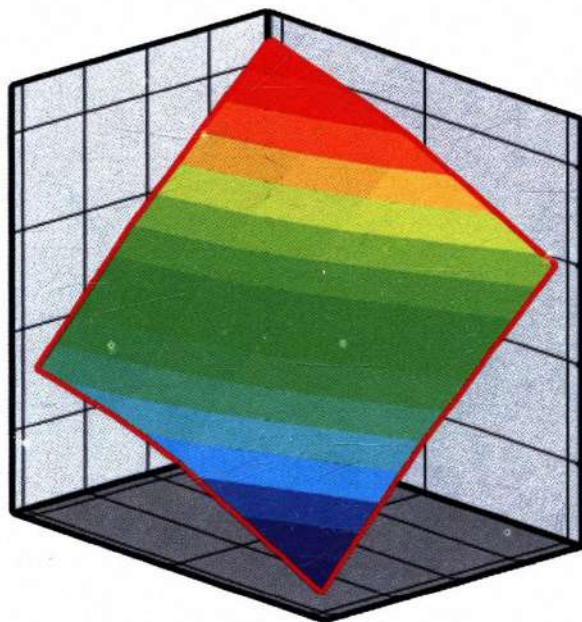




М. М. Волкова, И. Р. Чигвинцева

ПИРОЛИЗ ЭТАНА. ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ



2020

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

М. М. Волкова, И. Р. Чигвинцева

ПИРОЛИЗ ЭТАНА. ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2020

УДК 661.716.092-977
ББК 35.50/78
В67

*Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского
национального исследовательского технологического университета.*

Рецензенты:

*канд. техн. наук, доц. С. А. Терентьев
канд. техн. наук, доц. Д. С. Бальзамов*

Волкова М. М.

В67 Пиролиз этана. Оценка оптимальных параметров : монография /
М. М. Волкова, И. Р. Чигвинцева; Минобрнауки России, Казан. нац.
исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2020. – 100 с.

ISBN 978-5-7882-2952-2

Рассмотрен процесс пиролиза этана в условиях химической неравновесности с учетом кинетического механизма химического реагирования. Предложена математическая модель пиролиза этана, основанная на системе взаимосвязанных нестационарных реакторов идеального смешения. Проанализировано влияние основных режимных параметров на формирование целевого продукта – этилена.

Предназначена для широкого круга научных работников и специалистов, занимающихся вопросами пиролиза, математического моделирования химических процессов, а также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов химических направлений.

Подготовлена на кафедре автоматизированных систем сбора и обработки информации.

**УДК 661.716.092-977
ББК 35.50/78**

ISBN 978-5-7882-2952-2

© Волкова М. М., Чигвинцева И. Р., 2020
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2020

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных процессов в нефтехимической промышленности является пиролиз, уровень развития которого во многом определяет возможности всей отрасли. Печь пиролиза является крупногабаритной установкой. В связи с этим физическое моделирование процесса горения и течения в радиантной камере пиролизной установки затруднено, следовательно, актуальной становится задача математического моделирования этого процесса. Появление новых вычислительных комплексов и программного обеспечения позволяет моделировать сложные физические процессы и их взаимосвязь. Так же важным фактором является относительно низкая себестоимость вычислительного эксперимента. Современные программные и аппаратные средства визуализации расчетов позволяют получать панораму протекающего процесса. Для проектирования и эксплуатации пиролизных установок необходимо моделирование химических превращений, расчет состава продуктов пиролиза и параметров газовой смеси в тракте печи. Содержание в пирогазе целевых продуктов пиролиза – этилена и пропилена определяет температурный режим пиролиза, давление смеси на входе в змеевик, а также соотношение «этан–пар» в исходной смеси.

В большинстве работ, рассматривающих процесс пиролиза углеводородного сырья в трубчатых печах, используются допущения о равновесном изменении состава продуктов пиролиза. В ряде случаев такой подход вполне оправдан и приводит к незначительным погрешностям. Однако при протекании реальных процессов изменение состава газовой фазы рабочего тела сопровождается неравновесными эффектами, обусловленными конечными скоростями химических реакций. В то же время, физические схемы, используемые для моделирования термического пиролиза, как правило, строятся не базе реактора идеального вытеснения (РИВ). Но невозможность моделирования массообменных процесса в РИВ затрудняет практическое использование этой схемы для разработки расчетных моделей.

Можно предположить, что более приемлемым при этом является рассмотрение процесса пиролиза с позиции формальной химической кинетики как системы взаимосвязанных нестационарных реакторов идеального смешения (НРИС).

Глава 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПИРОЛИЗА

1.1. Назначение пиролиза

Пиролиз (от греч. πῦρ – огонь, жар и λύσις – разложение, распад) – термическое разложение органических соединений без доступа воздуха (древесины, нефтепродуктов, угля и прочего).

Первые промышленные установки, вырабатывающие этилен, были созданы в начале XX в. на базе азотной промышленности, 30 % этилен получали в качестве, побочного продукта из коксовых газов после извлечения водорода, идущего на синтез аммиака. В Советском Союзе первая установка получения концентрированного этилена мощностью около 500 т/год была создана в 1935 г. на опытном заводе АзСК (ныне ВНИИОлефин). Этиленовую и пропиленовую фракции выделяли из газов пиролиза керосина низкотемпературной ректификацией.

Широкое промышленное применение для производства низших олефинов пиролиз получил в 1950-х гг. В настоящее время пиролизу подвергают самое разнообразное сырье – от этана до сырой нефти. Единичные мощности современных этиленовых установок достигают 500–700 тыс. т/год; создаются межзаводские этиленопроводы и «этиленовые кольца», объединяющие в единые системы по нескольку заводов.

В начальной стадии промышленного развития производства этилена в качестве сырья для пиролиза использовали в основном сухие и сжиженные газы (этан, пропан, бутан). Однако начиная с1960 г. все большее значение приобретает пиролиз жидкого углеводородного сырья. В РФ и странах Западной Европы этот процесс происходит весьма быстро, в США – медленнее. В настоящее время в странах Западной Европы более 95 % этилена производят пиролизом бензинов, а в США около одной трети вырабатываемого этилена получают из жидких нефтепродуктов.

1.2. Оборудование процесса пиролиза

Наиболее распространенная в промышленности схема пиролизной установки, входящей в состав производства олефинов, представлена на рис. 1.1 [80]. Она состоит из группы трубчатых печей, работающих параллельно. На входы пирозмеевиков поступают углеводородное сырье и водяной пар; продукты пиролиза по общему коллектору направляются на компримирование и разделение.

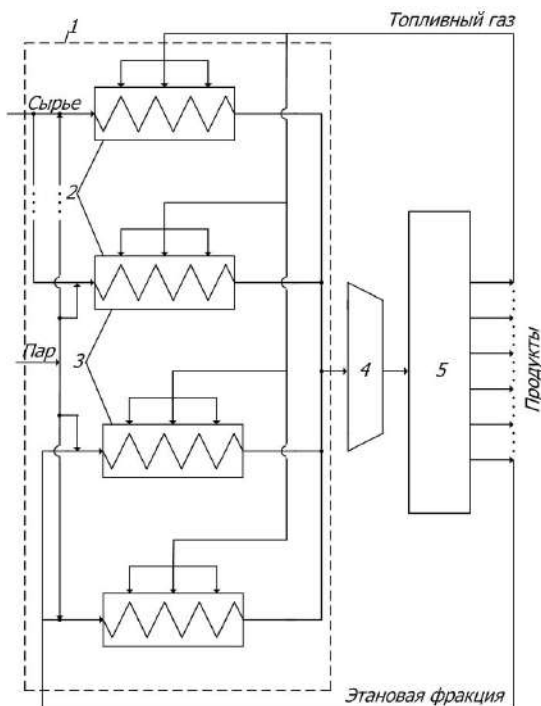


Рис. 1.1. Принципиальная технологическая схема установки пиролиза: 1 – пиролиз; 2, 3 – этановые печи; 4 – блок заочно-испарительных аппаратов; 5 – газоразделение

В качестве сырья применяют углеводородные газы (этан, пропан, бутан или их смеси) либо жидкие фракции (газовые и прямогонные бензины, бензины-рафинаты, лигроиновая и керосиновая фракции, мазут, сырая нефть). Обычно пиролизная установка перерабатывает сырье какого-либо одного вида и этан, являющийся продуктом пиролиза и поступающий рециркулирующим потоком с установки разделения. Однако, возможны ситуации, когда основные печи работают на нескольких видах сырья одновременно.

Продукты пиролиза состоят из газовой (пирогаз), жидкой (пиро-конденсат или смола) и твердой (кокс) фаз. Основные товарные продукты – этилен, пропилен, бутилены – являются компонентами газовой фазы. В пиро-конденсате содержатся ценные ароматические и непредельные углеводороды (бензол, толуол, изопрен), получению которых

на крупнотоннажных установках придается большое значение. На существующих олефиновых производствах из пироконденсата выделяют гидростабилизированный бензин (ГСБ) или фракцию C_5 и тяжелое жидкое топливо (ТЖТ). Кокс откладывается на внутренней поверхности пирозмеевиков и в закально-испарительных аппаратах, что обуславливает необходимость периодической остановки печей на выжиг.

Основным элементом трубчатой пиролизной печи являются обогреваемые змеевики, в которых в присутствии водяного пара протекают реакции термического разложения углеводородов. Змеевики состоят из двух секций – конвекционной (подогрев сырья) и радиантной (реакции разложения). Конвекционная секция обогревается отходящими дымовыми газами, радиантная – излучением от экранов беспламенных горелок. Продукты пиролиза, имеющие высокую температуру в диапазоне 740–860 °С, после выхода из змеевиков подвергаются резкому охлаждению (закалке) для прекращения вторичных реакций.

Температура в радиантной камере печи, работающей в жестком режиме с теплонапряжением до 87 кДж/(м² с), или 75 тыс. ккал/(м² ч), равна 1150–1260 °С, при этом температура наружной стенки трубы достигает 1150 °С.

Тепло, необходимое для пиролиза, передается к реакционной зоне пирозмеевиков излучением и конвекцией от беспламенных горелок. Регулируя подачу топлива в определенные зоны горелок печи, можно влиять на характер распределения тепла, подводимого к реакционной массе, по длине змеевика.

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 °С. 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 практи-

ке змеевик для таких печей изготавливали из труб диаметром 114х6 мм; он имел длину 130–150 м. Нагрузка на змеевик составляла ≈ 2 т/ч по сырью. При разбавлении сырья водяным паром 30–40 % время пребывания в нем потока составляло 2–3 с. Факельные горелки создавали неуправляемое распределение температуры внутри печи, в результате чего возникали частые пережоги труб даже при невысоких температурах. В печах с настенными экранами пиролизу подвергали, как правило, этан и другие углеводородные газы.

Первые печи жесткого пиролиза были построены американской фирмой Foster wheeler. Температура на выходе из печи была доведена до 890 °С, что позволило при пиролизе жидкого сырья поднять выход этилена до 34 %. Трубы реакционного змеевика располагались вертикально, тепло к ним поступало от огнеупорных стен, раскаляемых настильным пламенем.

Развитие конструктивных концепций радиантного змеевика осуществлялось в направлении сокращения длины и диаметра его труб. изменения конфигурации за счет его разветвленности, роста отношения поверхности к объему и поддержания теплонапряженности, обеспечивающей температуру стенки трубы. Следует отметить, что температура процесса не превышает предельно допустимой температуры стенки труб, являющейся функцией состава металла труб [6, 54]. В табл. 1.1 приведены значения предельно допустимых температур стенки труб для различных материалов.

Таблица 1.1

**Значения предельно допустимых температур стенки труб
для различных материалов**

Материал	Температура, °С
Инколой 820	900
Инколой 802	1010
НК 40	1040
НР 40	1070
НР 40 (+ Nb)	1100
НР 40 (+ 5 % W + Co)	1170

Печь фирмы Lummus (рис. 1.2) имеет две радиантные камеры 1, в которых смонтирован вертикальный реакционный змеевик 2. Змеевик облучается с двух сторон беспламенными горелками 3, расположенными в шахматном порядке и чередующимися с блока-

8

На рис. 1.3 представлены данные об эволюции металла для труб печей пиролиза по мере промышленного развития последних, начиная с 1950 г., а также параметров процесса:

- времени контакта;
- температуры на выходе;
- температуры стенки труб [7].

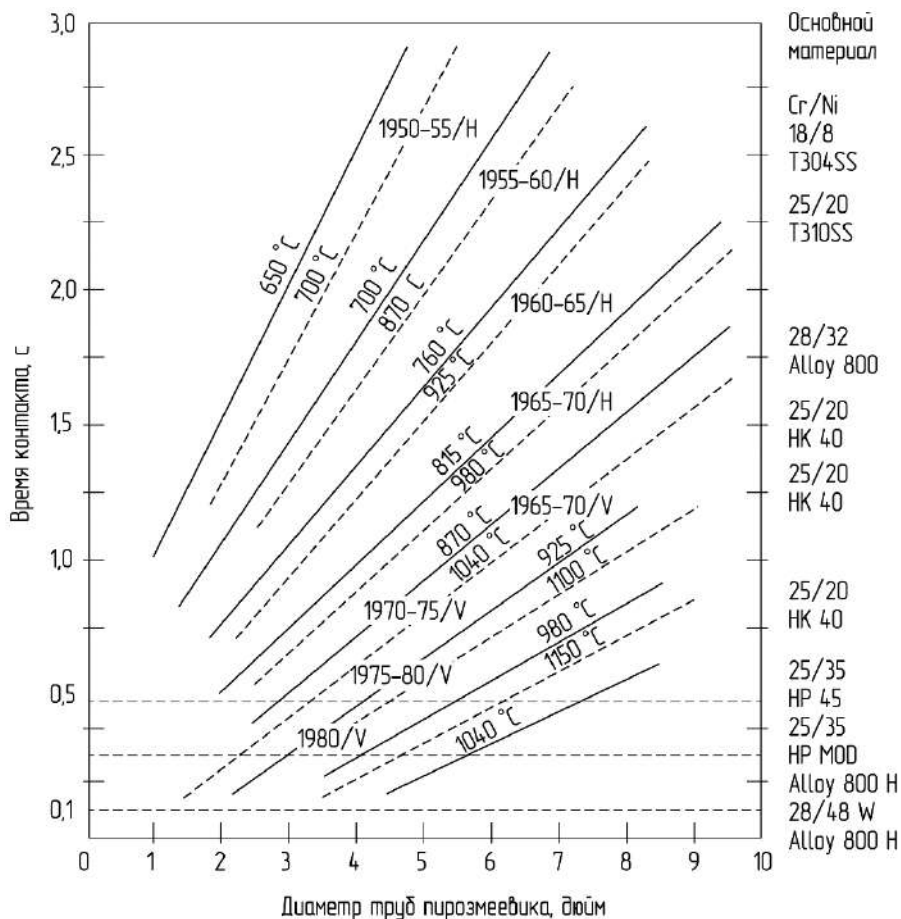


Рис. 1.3. Эволюция металла и условий процесса в печах пиролиза при горизонтальном (H) и вертикальном (V) расположении труб (сплошная линия – температура процесса, пунктирная – температура стенки труб)

Изменение конфигурации пирозмеевиков типа SRT-I –V фирмы Lummus, а также соответствующие изменения параметров процесса показано на рис. 1.4.

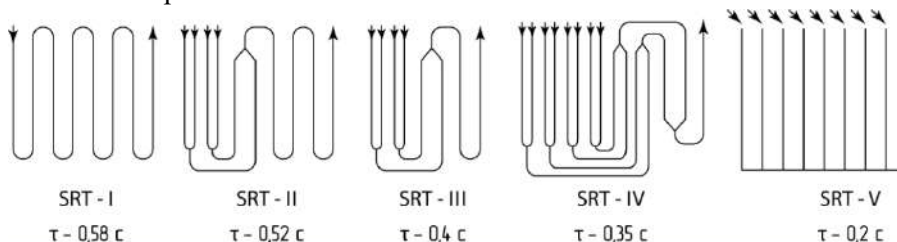


Рис. 1.4. Эволюция змеевиков печей типа SRT (τ – время пребывания смеси в реакционной зоне)

В табл. 1.2 представлен выход продуктов пиролиза при условиях, соответствующих конкретным модификациям пирозмеевиков. По мере совершенствования конструкции змеевиков выход целевых продуктов и селективность процесса повышалась.

Таблица 1.2

Изменение конфигурации пирозмеевиков типа SRT-I–V фирмы Lummus и соответствующие им изменения параметров

Продукт	Выход продуктов в змеевиках конструкции				
	SRT-I	SRT-II	SRT-III	SRT-IV	SRT-V
CH ₄	16,4	16,1	18,1	17,7	
C ₂ H ₄	23,3	26,8	28,5	28,7	29,5
C ₃ H ₆	14,0	14,3	13,1	13,2	13,5
C ₄ H ₆	3,0	3,8	4,0	4,1	
C ₄ H ₈	6,6	4,3	3,9	3,7	

Аналогичное развитие получили пирозмеевики конструкции фирм KTI, Sela, Kellogg и др. Для примера на рис. 1.5 изображена динамика геометрии змеевиков фирмы KTI.

В настоящее время развитие технологии трубчатого пиролиза достигло предела технических возможностей и полностью себя исчерпало. Максимальная температура промышленного термического пиролиза углеводородного сырья в самых современных змеевиках, в частности в печах Millisecond фирмы Kellogg, составляет порядка 930 °С; при этом время пребывания потока в трубе находится в интервале 0,05–0,10 с.

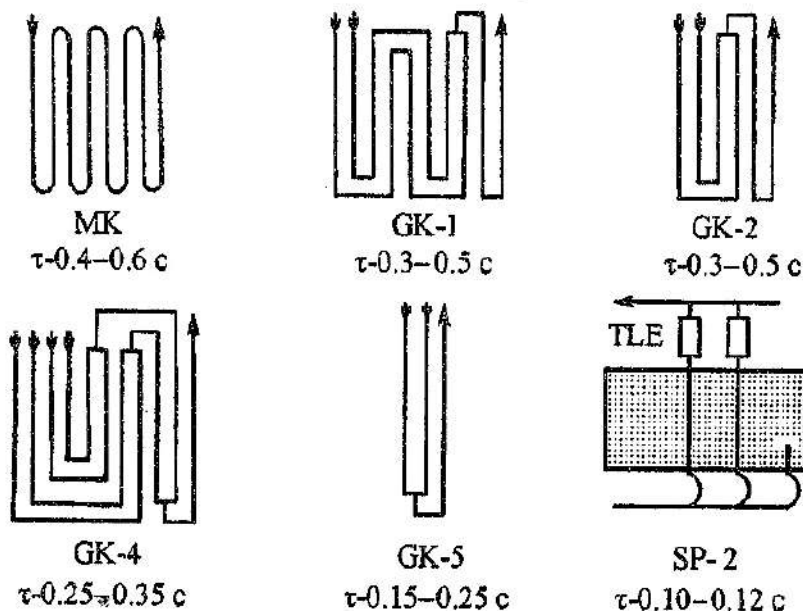


Рис. 1.5. Конфигурация змеевиков конструкции типа КТИ
(τ – время пребывания смеси в реакционной зоне)

Змеевики этих печей представляют собой прямые трубы, соединенные на входе коллектором, через который поступает сырье с паром. На выходе два потока объединяются и поступают в закалочно-испарительный аппарат (ЗИА) типа «труба в трубе». Поскольку время охлаждения пирогаза до температуры, при которой прекращаются вторичные реакции (не более 650 °C) должно быть равным примерно 0,1 времени пребывания потока в змеевике, то только такая компоновка змеевиков и ЗИА возможна в данной печи, так как любой коллектор пирогаза резко увеличит время реакции. Схема печи Millisecond показана на рис. 1.6. Змеевики обогреваются подовыми горелками 1 и отражающими стенами топочной камеры. Селективность в этой печи выше, чем в любых других печах. При одинаковом выходе этилена в печи Millisecond обеспечивается больший выход пропилена (на 30 %) и углеводородов C_4 (в 1,5 раза). При одинаковых выходах углеводородов C_3 и C_4 выход этилена возрастает примерно на 10 %. Аналогичные зависимости получены при пиролизе газойлей [60].

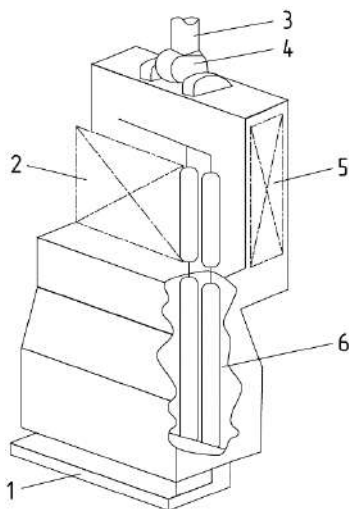


Рис. 1.6. Схема печи Millisecond:

1 – подовые горелки; 2 – система закально-испарительных аппаратов первой ступени; 3 – дымовая труба; 4 – дымосос; 5 – конвекционная зона; 6 – многопоточный змеевик

Но дальнейшее повышение температуры с одновременным сокращением времени реакции невозможно из-за разогрева стенки выше допустимого предела, даже из самого термостойкого и очень дорогого металла. Дальнейшее уменьшение диаметра пиролизных труб, которое составляет в таких печах 30–40 мм, также нецелесообразно.

1.3. Параметры процесса пиролиза

К числу основных параметров, в наибольшей степени влияющих на процесс пиролиза, относятся температура, время пребывания сырья в реакторе и парциальное давление взаимодействующих углеводородов [60]. Применяемые в промышленной практике величины этих важнейших параметров устанавливаются в соответствии с известными зависимостями термодинамики и кинетики реакций углеводородов при пиролизе.

Для управления пиролизными установками, определения структуры математической модели объекта, ее параметров и возможного диапазона их изменения часто оказывается необходимым

иметь статические характеристики, отражающие зависимость выходных переменных от входных. Такие зависимости по различным каналам получены для реакторов, различающихся по масштабам, конструкциям змеевиков, составам перерабатываемого сырья и т. д. Были рассмотрены наиболее общие их особенности [80].

1.3.1. Влияние температуры

Основным определяющим фактором для термических превращений в реакторе и эффективности пиролиза является его тепловой режим. При изотермических условиях по длине реактора влияние теплового режима отражается статическими характеристиками по каналам температура процесса – выход продуктов. Качественный вид этих характеристик (полученных на математической модели, учитывающей кинетику) в широком интервале изменения температуры показан на рис. 1.7.

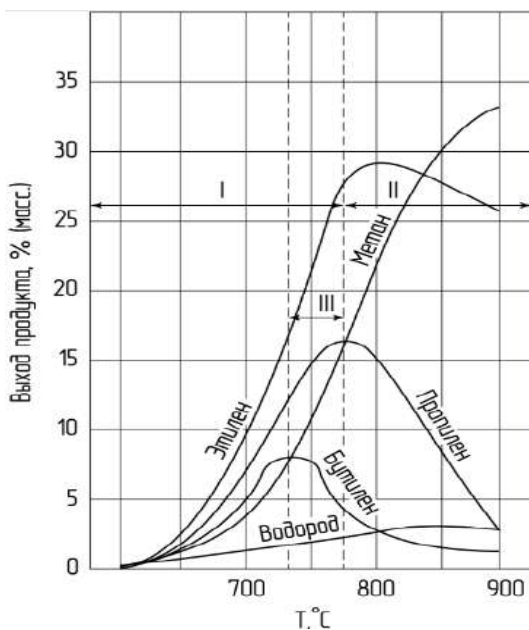


Рис. 1.7. Зависимость выходов продуктов от температуры для случая пиролиза равных смесей *n*-гексана и 2-метилпентана при $\tau = 0,4$ с, $P = 2 \cdot 10^5$ Па, $F_{\text{н}}/F = 0,5$ кг/кг: I–III

В исследуемой области зависимости олефинов от температуры имеют максимумы, выходы метана и водорода возрастают. Температура, соответствующая максимальному выходу бутиленов, ниже, чем для максимального выхода пропилена; последняя, в свою очередь, ниже аналогичной температуры этилена.

Такая закономерность, объясняется тем, что для реактора пиролиза при фиксированном времени пребывания смеси в нем процесс имеет две характерные температурные зоны (*I* и *II*). В зоне *I* идет интенсивное образование олефинов в реакциях распада тяжелых радикалов, образующихся из исходного сырья в первичных реакциях. На границе этой зоны сырье практически полностью разлагается. В зоне *II* за счет вторичных реакций происходит необратимое превращение образовавшихся олефинов в побочные продукты реакции: метан, водород, пиромолу. Различие экстремальных значений температур для этилена, пропилена и бутиленов объясняется различием реакционной способности этих компонентов во вторичных реакциях распада.

При пиролизе углеводородного сырья на олефины рабочей областью изменения температуры является зона (*III*), соответствующая конечному участку зоны интенсивного разложения сырья (*I*).

Существенное влияние на результаты пиролиза оказывает профиль распределения температур реагирующих продуктов по длине реакционного змеевика [84]. На рис. 1.8 показаны примеры температурных кривых по длине змеевика [60].

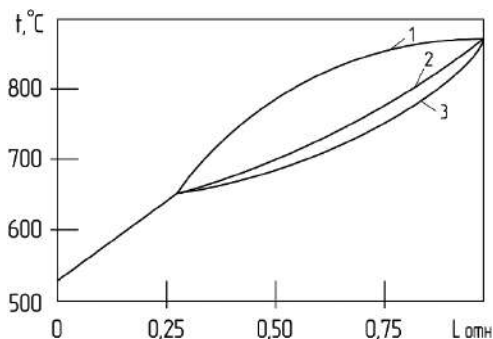


Рис. 1.8. Профиль температур по длине реактора пиролиза:
1 — выпуклый; 2 — прямолинейный; 3 — вогнутый

Для простоты принято, что точка начала реакции в реакторе для всех трех типов профилей совмещена. Форма температурной кривой может быть охарактеризована количественно, например, с помощью фактора профиля Ψ , за который принимают отношение перепада температуры во всей реакционной зоны к перепаду температуры во всей реакционной зоне (начиная от температуры 650 °С).

В случае прямолинейной формы температурной кривой фактор $\Psi = 0,33$, для вогнутой он приближается к единице, для выпуклой – приближается к нулю (нуль – для изотермического процесса). Влияние формы температурного профиля на выходы продуктов пиролиза иллюстрируется данными табл. 1.3 [60].

Таблица 1.3

Влияние температурного профиля на выходы продуктов пиролиза прямогонного бензина. Массовое отношение пар/углерод = 0,5, время пребывания 0,25–0,27 с

Показатель	Условия пиролиза		
	t = 857 °С $\Psi = 0,053$	t = 888 °С $\Psi = 0,33$	t = 886 °С $\Psi = 0,66$
Выход, %			
H ₂	1,0	0,9	0,9
CH ₄	18,7	16,1	14,3
C ₂ H ₂	0,7	0,6	0,6
C ₂ H ₄	29,5	28,9	28,3
C ₂ H ₆	3,9	3,9	3,8
C ₃ H ₄	0,7	1,0	1,0
C ₃ H ₆	10,9	13,8	15,0
C ₃ H ₈	0,5	0,4	0,4
C ₄ H ₈	1,9	3,3	4,6
C ₄ H ₆	3,6	4,7	5,3
C ₄ H ₁₀	0,1	0,6	0,8
Жидкие продукты	28,5	25,8	25,0
CH ₄ + H ₂ /C ₂ H ₄	0,668	0,588	0,537
C ₃ H ₆ /C ₂ H ₄	0,369	0,478	0,530
Н/С в пироконденсате	0,872	0,969	1,102
Выход суммы непредельных C ₂ –C ₄ (кроме C ₂ H ₂), %	46,6	51,7	54,2

Выпуклая форма, способствуя увеличению жесткости пиролиза, приводит к возрастанию выходов этилена, а вогнутая – к увеличению более высокомолекулярных олефинов – пропилена, бутенов, а также бутадиена-1,3; выход этилена при этом несколько ниже, чем в случае выпуклого профиля. Выходы ароматических углеводородов возрастают с увеличением «выпуклости» кривой. Однако поскольку профиль является сложной функцией длины реактора, выразить зависимость выходов продуктов от него чрезвычайно трудно. Обычно в качестве параметра, служащего для построения статических характеристик канала температура процесса – выход продуктов, выбирают наиболее определяющую точку профиля – температуру продуктов пиролиза (пирогаза) на выходе из змеевика T_B [71, 72, 77, 81]. Экспериментальные статические характеристики канала T_B – выход продуктов, полученные на физических моделях и промышленных печах, имеют аналогичный вид, полученный при математическом моделировании, но характеризуют процесс в более узком интервале изменения температуры. Примером подобных характеристик пиролиза прямогонного бензина, снятых на промышленной печи, может служить график, представленный на рис. 1.9.

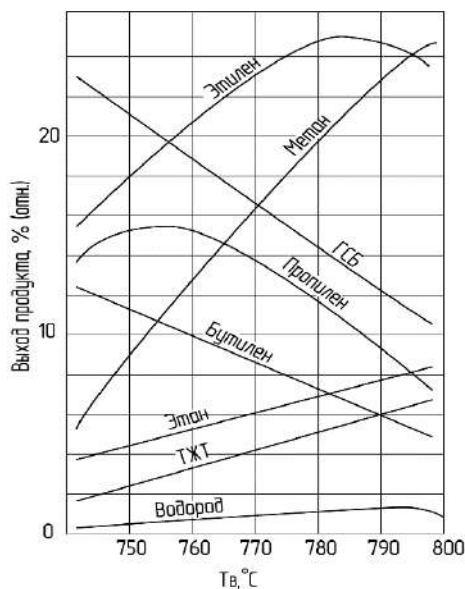


Рис. 1.9. Зависимость выходов продуктов пиролиза прямогонного бензина (фракция 85–180 °С) от температуры на выходе из печи при $\tau = 1,0$ с, $F_n/F = 0,5$ кг/кг

В зависимости от состава сырья, конструкции печи и значений других параметров характеристики смещаются, деформируются, но их вид остается без изменения.

Анализ статических характеристик канала T_B – выход продуктов процесса позволяет правильно выбрать температурный режим и область его применения. Рабочий диапазон изменения температуры на выходе из промышленной печи пиролиза на олефины ограничивается температурами, соответствующими максимальному выходу бутиленов и этилена. Начальный участок этого диапазона соответствует бутиленовому режиму, средний – пропиленовому, конечный – этиленовому. Поддержание температуры, превышающей температуру максимального выхода этилена, экономически нецелесообразно. От температуры зависят также многие факторы, существенно влияющие на работу последующих узлов установки газоразделения производства олефинов. Если осуществляется переработка жидких продуктов пиролиза, при определении режима необходимо учитывать зависимость выхода и состава этих продуктов от температуры (рис. 1.10) [72].

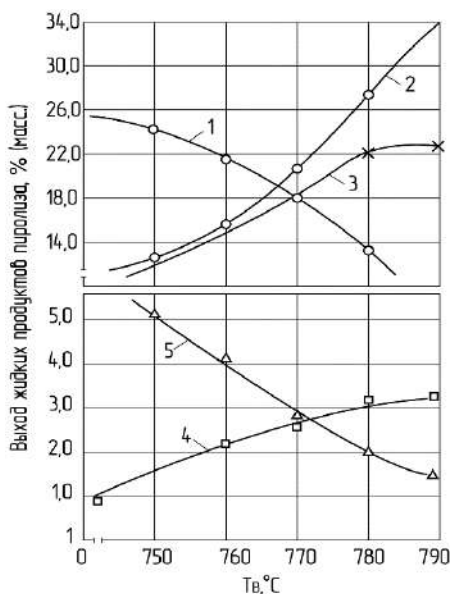


Рис. 1.10. Экспериментальная зависимость выхода суммы жидких продуктов (1) и содержания в них бензола (2), толуола (3), этилбензола (4) и изопрена (5) от температуры на выходе из печи для случая пиролиза прямоугольного бензина (фракция 85–180 °С) при $\tau = 1,0$ с, $F_n/F = 0,5$ кг/кг

1.3.2. Влияние времени пребывания

Время пребывания смеси в зоне реакции является вторым важным показателем процесса, определяющим глубину превращения сырья и распределение получаемых продуктов. Величина этого показателя зависит от геометрических размеров змеевика, расходов сырья и пара, профилей температур и давлений, состава сырья. Для практических расчетов времени пребывания можно пользоваться следующим выражением [80].

$$\tau = 247,9 \frac{Ld^2}{\frac{F_{\Pi}}{M_{\Pi}} \left[1 + \frac{(T_B + 273)P_0}{(T_0 + 273)P_B} \right] + F \left[\frac{1}{M} + \frac{1}{M_{\Pi P}} \cdot \frac{(T_B + 273)P_0}{(T_0 + 273)P_B} \right]}, \quad (1.1)$$

где L – длина змеевика, м; d – внутренний диаметр трубы, м; T_0 и T_B – соответственно температура смеси на выходе из змеевика; P_0 и P_B – то же, давление, Па; F_0 и F_B – соответственно расходы сырья и пара; M_n , M и $M_{\Pi P}$ – соответственно молярная масса пара и средняя молярная масса сырья и продуктов пиролиза.

Зависимость пиролизных углеводородов от времени пребывания исследовалась в работах [52, 101]. Анализ полученных статистических характеристик канала τ – выход продуктов (рис.1.11) показывает его влияние на процесс аналогичное влиянию температуры, т.е. при увеличении τ выходы основных товарных олефинов имеют максимум, выходы метана и водорода растут. Это объясняется тем, что при малом времени пребывания будет наблюдаться проскок непрореагировавшего сырья, а при очень высоких – переразложение и конденсация олефинов в результате вторичных реакций.

Результаты исследования взаимного влияния температуры и времени пребывания на пиролиз (рис. 1.11, 1.12) полученные при математическом моделировании и подтвержденные экспериментом, показывают, что выход олефинов растет и приближается к максимально возможному при сокращении τ и увеличении T_B . Это означает, что для повышения эффективности пиролиза водородов на олефины при проектировании и управлении процессом необходимо стремиться к сокращению времени пребывания при одновременном повышении температуры реакции. Такая тенденция в настоящее время наблюдается при создании новых пиролизных процессов и реакторов [94, 103].

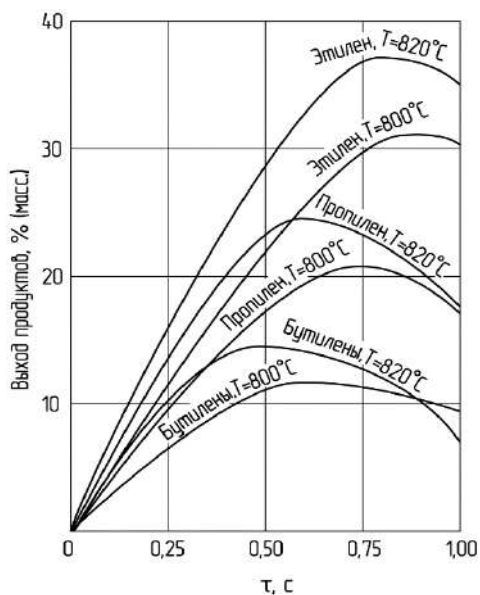


Рис. 1.11. Зависимость выхода продуктов пиролиза *n*-пентана от времени пребывания τ , полученной на кинетической модели при $P = 2 \cdot 10^5 \text{ Па}$

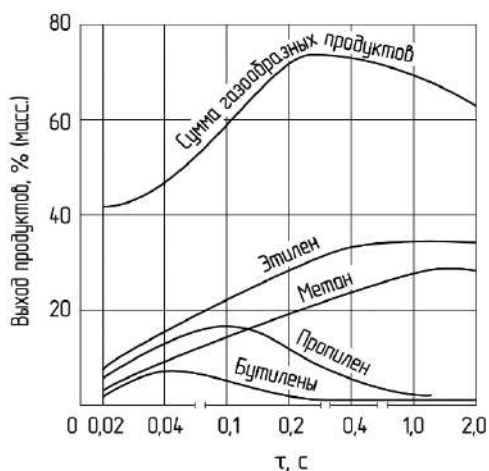


Рис. 1.12. Зависимость газообразования и выходов продуктов от времени пребывания τ , полученной на лабораторном реакторе пиролиза прямогонного бензина

1.3.3. Влияние давления

Рост давления в реакционной системе отрицательно сказывается на эффективности пиролиза [5, 32, 59]. При этом уменьшаются выходы олефинов, суммарный выход газообразных продуктов при пиролизе жидкого сырья и увеличивается выход метана, жидких продуктов и кокса.

Влияние давления на процесс пиролиза в трубчатом змеевике является следствием изменения времени пребывания, которое возрастает с ростом давления, и скоростей элементарных реакций, имеющих второй порядок. При его увеличении ускоряются вторичные реакции, приводящие к расходованию олефинов, в частности ускоряется образование ароматических углеводородов из олефинов и радикалов [80].

Профиль давления смеси $P(x)$ по длине змеевика, трубы которого имеют постоянное сечение, характеризуется плавной кривой, монотонно убывающей от начала реактора к его концу (рис. 1.13). Наиболее отрицательное влияние на эффективность процесса оказывает повышение давления на конечном участке змеевика, поскольку именно здесь в смеси присутствует большое количество олеинов.

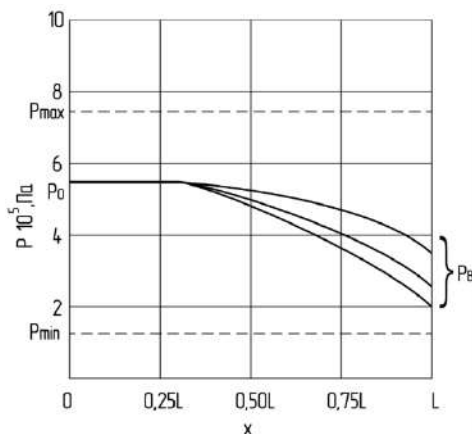


Рис 1.13. Изменение давления реакционной смеси по длине змеевика (моделирование пиролиза бензина на АВМ МН-14)

Профиль $P(x)$ в наибольшей степени определяется конструктивными параметрами и расходами сырья и пара, а также степенью увеличения объема смеси в результате реакции и изменения температу-

ры. Рост давления реакционной смеси в змеевике промышленной печи связан с увеличением нагрузки, с закоксовыванием змеевика, а также с увеличением гидравлического сопротивления аппаратов системы заделки и утилизации тепла пирогаза.

1.3.4. Влияние соотношения «пар – сырье»

Важным и относительно легко варьируемым фактором, определяющим парциальное давление углеводородов, является разбавление углеводородного сырья водяным паром. С увеличением разбавления сырья паром (снижение парциального давления углеводородов) возрастают выходы этилена, бутадиена-1,3 и бутенов (рис. 1.14), но снижаются выходы ароматических углеводородов и метана, следовательно, селективность пиролиза повышается (рис. 1.15) [9]. Замечено также повышение выхода ацетилена с увеличением степени разбавления прямогонного бензина водяным паром при времени пребывания свыше 0,4 с (при меньшем времени пребывания разбавление паром на выходе ацетилена не отражается).

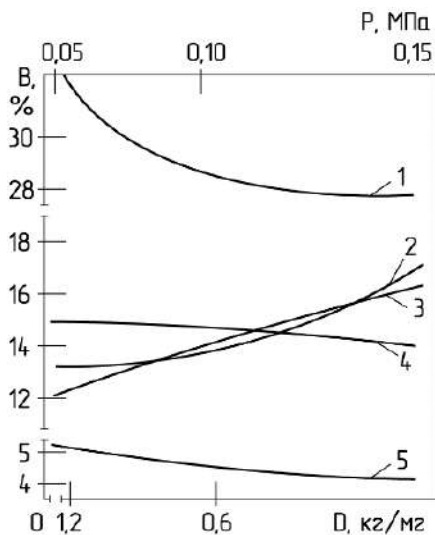


Рис. 1.14. Зависимость выходов продуктов пиролиза прямогонного бензина от парциального давления углеводородов и пара разбавления сырья водяным паром: 1 – C_2H_4 ; 2 – CH_4 ; 3 – бензол, толуол и кислоты; 4 – C_3H_6 ; 5 – C_4H_6

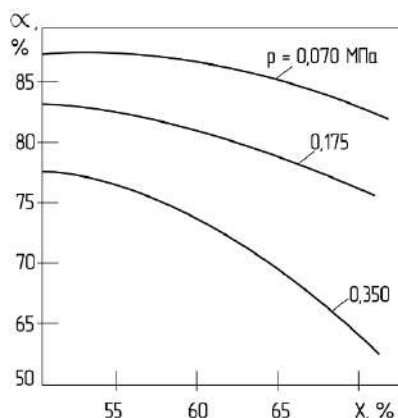


Рис. 1.15. Зависимость селективности α по этилену от степени превращения χ исходного этана и парциального давления углеводородов

С увеличением разбавления углеводородов водяным паром снижается коксообразование в реакторе, так как уменьшается скорость реакций второго и более высоких кинетических порядков, ведущих к получению высокомолекулярных соединений — предшественников кокса. Степень разбавления различных видов сырья паром (табл. 1.4) меняется обычно в зависимости от склонности его к коксообразованию следующим образом [60]:

Таблица 1.4

Степень разбавления паром

Параметр	Этан	Бутан	Легкий бензин	Тяжелый бензин	Атмосферный газойль
Разбавление паром, кг/кг	0,35	0,50	0,50–0,60	0,60–0,70	0,80–1,0

Так как добавление водяного пара снижает скорость отложения кокса на внутренней поверхности пиролизных труб, уменьшается скорость роста перепада давления и температуры поверхности труб за время рабочего пробега, а длительность его до очистки труб от кокса (выжига кокса) увеличивается. Таким образом, за счет разбавления сырья паром можно повысить жесткость пиролиза и соответственно увеличить выход этилена без снижения селективности процесса.

Таким образом, влияние пара на процесс в трубчатом змеевике сказывается на парциальных давлениях углеводородов, скоростях элементарных реакций, а также времени пребывания, в значительной мере зависящем от расхода пара, что является следствием малой массы водяного пара – см. уравнение (1.1). Кроме того, расход пара изменяет общее давление реакционной смеси; в некоторой мере это снижает его влияние на время пребывания. Вследствие всего этого зависимость выходов продуктов от расхода пара в печь оказывается сложной; для практических целей пользуются экспериментальными данными, получаемыми на конкретной установке и при определенных режимах и видах сырья.

Для оценки выходов продуктов три важнейших параметра пиролиза – температура, время пребывания и парциальное давление углеводородов – были объединены [60] в фактор, называемый параметром молекулярных столкновений (μ), который определяется выражением:

$$\mu = \int_{\tau_{нач}}^{\tau_{вых}} \left(p^2 / T^{1.5} \right) \cdot d\tau, \quad (1.2)$$

где p – парциальное давление углеводородов, кПа; T – температура по абсолютной шкале Ренкина; $\tau_{нач}$ – время пребывания в радиантной секции змеевика к моменту, когда степень превращения сырья составит 1 %, с; $\tau_{вых}$ – время пребывания к моменту выхода сырья из реакционного змеевика, с.

1.3.5. Влияние расхода сырья

Этот параметр служит основным управляющим воздействием, с помощью которого изменяется производительность установки. Расход сырья в змеевик печи влияет на время пребывания – см. уравнение (1.1) и общее давление реакционной смеси, а соответственно, и на распределение продуктов пиролиза, что необходимо учитывать при управлении.

Зависимость выходов основных продуктов пиролиза от расхода сырья в широком интервале изменения последнего, так же, как и от температуры, носит экстремальный характер [46], однако экстремум статических характеристик по расходу выражен намного слабее. Рабочий интервал изменения расхода сырья в промышленную печь составляет примерно 30% его номинального значения. В этом интервале статические характеристики пиролиза, отражающие зависимость выходов товарных продуктов от расхода, близкие к линейным.

Одним из важных технологических параметров пиролиза является, так называемый, пленочный эффект. В трубчатом реакторе, непосредственно у его стенки образуется слой реакционной смеси, движущейся более медленно, чем основная масса потока. Пленочный эффект характеризуется заметно возрастающей температурой по радикальному направлению от центра к стенке трубы через пристенный слой. Вследствие этого и скорость реакций в пристенном слое выше скорости их в основном, центральном потоке, т. е. пристенный слой является как бы дополнительным источником образования свободных радикалов и способствует ускорению реакций в потоке в целом. Вместе с тем в пристенном слое ускоряются и вторичные реакции, поэтому пленочный эффект определяет скорость отложения кокса на стенке трубы. Обычно печь пиролиза рассчитывают так, чтобы степень превращения исходного сырья в пристенном слое не превышала 5 % суммарного превращения сырья в потоке [60]. Печи пиролиза, в которых 5 % предел не выдерживается, рассчитаны для низких массовых скоростей потока, т. е. для очень больших либо очень малых (где скорость потока лимитирована перепадом давления) диаметров труб змеевика.

На общий характер статических зависимостей качественных показателей пиролиза углеводородов от режимных параметров T_b и F не влияют конструкция печи, состав сырья и другие особенности процесса. Абсолютные значения выходов продуктов, экстремальные точки соответствующих статических характеристик и другие их параметры в каждом конкретном случае различны. Анализ показывает, что поддержание оптимального режима в печах может существенно улучшить экономические показатели пиролиза за счет повышения выходов этилена на 5–10 %, пропилена на 5–20 %, бутиленов на 5–12 %. Отсюда следует практическая важность автоматической оптимизации промышленных пиролизных установок.

Глава 2. КОНЦЕПЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

2.1. Кинетические модели

Кинетические модели пиролиза углеводородов можно условно разделить на три типа: эмпирические, полуэмпирические и основанные на истинном (свободнорадикальном с учетом элементарных реакций) механизме процесса.

2.1.1. Эмпирические модели пиролиза углеводородов

К этому типу относятся модели, связывающие выходы продуктов пиролиза с параметрами, влияющими на них. Обычно – это зависимости полиномиального вида [22, 23]. Они применимы только к печи, змеевику и сырью таких видов, для которых были получены. Эти модели не обладают возможностями экстраполяции за пределы изменения независимых переменных, использованных при обработке данных, поскольку не имеют физического смысла. Так, было приведено исследование работы печи для пиролиза этана с настенным расположением змеевика (108×6,5 мм), с использованием метода планирования эксперимента. Превращение этана описывалось реакцией первого порядка и для константы скорости этой реакции было получено выражение

$$k = 10^{24,2} \exp[-5200/(RT_{cp})].$$

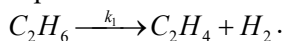
Конверсия этана и выход метана определялась с помощью полиномов, где в качестве переменных использовали температуру на выходе $T_{вых}$, расход этана $G_э$ и расход пара разбавления G_n . Выходы водорода, этана и этилена связывали с выходом метана. Хотя представленная модель достаточно хорошо описывает представленные данные, но справедлива она только в следующих диапазонах переменных $T_{вых} = 710-830$ °C, $G_э = 1000 - 3000$ кг/ч, $G_э/G_n = 0,2-1,4$. Невозможность использовать ее вне указанных интервалов следует из того, что выход этилена по ней не может быть менее 26,5 %, а степень превращения этана менее 28 %. Однако даже для другой печи аналогичной конструкции эта модель может не дать удовлетворительного согласования с экспериментом.

Достоинство эмпирических моделей в их простоте. Обычно эти модели используются для целей управления, причем программа стро-

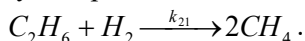
ится таким образом, чтобы по мере получения информации о работе печи коэффициенты в полиномах могли меняться (так называемые обучающиеся или адаптационные модели). Это делается для того, чтобы выходы продуктов пиролиза наилучшим образом описывались с учетом состояния печи на данный момент.

2.1.2. Полуэмпирические модели пиролиза углеводов

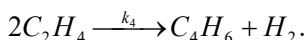
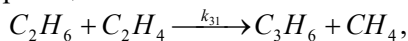
Наибольшее распространение при описании кинетики пиролиза получили полуэмпирические модели [106]. Для газообразных углеводов они включают набор молекулярных реакций, которые с той или иной степенью точности соответствуют химизму процесса. Число реакций в модели определяется числом продуктов, которые должны быть учтены, и заданной степенью точности определения их выходов. Так, при пиролизе этана основными продуктами являются этилен и водород, образование которых может быть описано реакцией



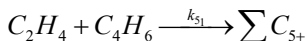
Выход метана при этом, как правило, не превышает 10 %. Для его образования используется реакция



Выходы пропилена и бутадиена-1,3 при пиролизе этана колеблются в пределах 1,0–2,0 % (для каждого). Их образование связывается со следующими реакциями:



Остальные продукты – ацетилен, бутены, бутаны – получаются в еще меньших количествах, и при пиролизе этана они обычно не рассматриваются. Кроме того, в модель вводится реакция образования суммы жидких продуктов пиролиза, количество которых составляет 2–3 %:



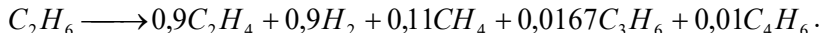
В соответствии с набором реакций, входящих в кинетическую модель, может быть записана система дифференциальных уравнений, описывающая изменение концентраций всех компонентов, участвующих в реакциях. Когда изменением объема реакционной смеси нельзя пренебречь, система должна быть дополнена уравнением, учитываю-

щим это изменение за счет химической реакции и температуры, а константы скоростей реакций представлены в виде уравнения Аррениуса.

Для расчета концентраций путем решения системы дифференциальных уравнений необходимо иметь значения констант скоростей реакций. Их обычно вычисляют путем обработки экспериментальных данных. Причем при обработке необходимо использовать именно эту модель, так как добавление или исключение каких-либо реакций изменит значения констант.

Константы скоростей реакций в полуэмпирических моделях не могут быть предсказаны теоретически, поскольку являются результирующими большого числа элементарных реакций и, следовательно, не имеют строгого физического смысла. Известно, что введение одних углеводов может ускорять либо замедлять распад других. Отсюда следует, что даже количественные изменения в составе пиролизуемого сырья могут сделать непригодным использование полуэмпирической модели.

Ряд исследователей используют другой вид полуэмпирических моделей, основанных на данных по пиролизу индивидуальных углеводов при не слишком высоких степенях превращений. Так, для этана можно записать:



Аналогичные уравнения можно записать для всех исходных углеводов и продуктов реакций, подвергающихся в значительной степени вторичным реакциям. Подобные модели чаще используют для описания пиролиза жидких углеводов.

2.1.3. Свободнорадикальные модели

Наиболее теоретически обоснованными являются модели пиролиза углеводов, базирующиеся на истинном механизме протекания процесса с участием свободных радикалов (свободнорадикальные модели). Они имеют ряд преимуществ перед эмпирическими и полуэмпирическими моделями:

– Разработанную для одного углеводорода модель с небольшими добавлениями можно использовать для более легкого углеводорода и целиком включить в состав для более тяжелого.

– Константы скоростей элементарных реакций остаются неизменными вне зависимости от состава пиролизуемого сырья.

– Существует обширная литература по численным значениям аррениусовых параметров констант скоростей элементарных реакций (хотя иногда их значения по данным разных исследователей различны, тем не менее существуют методы их оценки и проверки); кроме того, существуют различные способы расчета аррениусовских параметров для элементарных реакций [10, 44, 76].

– Для процессов пиролиза с гомогенными добавками модель полностью сохраняется и требует только введения дополнительных реакций с инициатором.

К недостаткам свободнорадикальных моделей можно отнести возникающую в отдельных случаях неопределенность в выборе численных значений параметров констант скоростей и сложности интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающей изменение концентрации молекулярных и радикальных компонентов. Поскольку имеет место большая разница в величинах констант скоростей и концентраций молекулярных веществ и свободных радикалов, система с математической точки зрения становится «жесткой». Однако существуют различные численные методы решения подобных систем с помощью ЭВМ [58]. Одним из вариантов свободнорадикальной модели является подход с использованием относительных констант элементарных реакций и ключевых компонентов. Он основывается на том, что распад углеводородов в смеси происходит при взаимодействии со всеми радикалами. Скорость распада каждого углеводорода будет зависеть только от его термохимических и термодинамических свойств. Приняв один углеводород за ключевой, скорости распада всех других углеводородов можно отнести к скорости распада этого углеводорода. Полученные таким образом относительные скорости не должны изменяться при изменении условий пиролиза и состава пиролизуемой смеси. Для ключевых компонентов необходимо знать истинные значения констант элементарных реакций.

Используя истинный механизм процессов пиролиза, можно проводить математическое моделирование инициирований различного рода, а также оценивать выходы продуктов и степени превращения углеводородов при их совместном пиролизе в любых соотношениях.

В работах Ю. П. Ямпольского кинетическими методами были найдены концентрации радикалов при пиролизе этана. В результате моделирования на ЭВМ эти же величины были получены расчетным путем. В табл. 2.1 [60] приведены расчетные и экспериментальные концентрации. Согласование между ними достаточно хорошее, что

служит подтверждением адекватности модели реальным процессам. Модель, описывающая пиролиз углеводородов на уровне элементарных реакций, позволяет оценить различного рода инициирования непосредственным впрыском радикалов, например, введением, частично диссоциированного водорода или металлоорганических соединений.

Таблица 2.1

Концентрация радикалов при пиролизе углеводородов*

Радикал	Этан, 710 °С 13кПа	<i>n</i> -Бутан, 727 °С 6,5кПа	<i>изо</i> -Бутан, 780 °С 7,1кПа
H	3 / 10	5–10 / 6,4	30 / 142
CH ₃	10 / 14	800–1250 / 370	3500 / 6000
C ₂ H ₅	19 / 76	1000 / 33	–
<i>Изо</i> -C ₄ H ₉	–	–	0,1–1,0 / 0,8

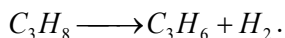
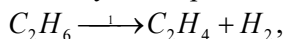
*Примечание. Числитель – экспериментальные данные, знаменатель – расчетные, 10¹¹ молекул/см³.

При разработке кинетических моделей пиролиза углеводородов имеют место принципиальные ограничения и необходимые допущения. Так, в реакциях замещения чаще всего образуется несколько изомерных радикалов. Их количественное соотношение зависит от прочности С–Н-связи в исходном углеводороде и вероятности изомеризации. Это позволяет рассчитать состав первичных продуктов, полагая, что из углеводорода образовался только один радикал, который распадается по различным маршрутам. В реакциях присоединения радикалов к олефинам получают те же радикалы, что и в реакциях замещения алканов, но уже не все изомеры, а только два – свободной валентностью при атомах углерода, соединенные двойной связью. Необходимость включения реакций изомеризации этих радикалов может быть установлена только путем сравнения разных вариантов расчета со специально проведенными экспериментами.

Для реакций рекомбинации приходится учитывать не все возможные реакции, а только те, в результате которых образуются компоненты, включенные в модель. Если дальнейшее превращение их не учитывается, следует принимать заниженные константы скорости реакции рекомбинации радикалов. Для некоторых, технически важных продуктов пиролиза в настоящее время механизм их образования не установлен окончательно (например, для ароматических углеводоро-

дов, циклопентадиена и др.) Поэтому приходится включать в модель такие реакции, которые фактически не являются элементарными.

В ряде моделей пиролиза с радикальными элементарными реакциями включены молекулярные неэлементарные, что теоретически не обосновано. Так, в модели SPIRO наряду с радикальным распадом этана и пропана записаны следующие реакции



По-видимому, это сделано для лучшей сходимости экспериментов с расчетами.

Несмотря на определенные трудности в разработке моделей пиролиза, базирующихся на элементарных реакциях, они остаются самыми обоснованными и обладают наибольшей предсказательной силой. С углублением знаний о механизмах процесса пиролиза роль таких моделей будет возрастать.

2.2. Основные уравнения математической модели

Физико-химические процессы, происходящие в результате пиролиза этана в трубчатой печи, сопровождаются различного рода неравновесными эффектами. Важнейшее значение среди них имеет неравновесное изменение состава газовой фазы рабочего тела, обусловленное конечными скоростями химических реакций. Для математического описания этого явления требуется привлечение химической кинетики. Согласно подходу формальной химической кинетики [25, 41, 57, 93] все превращения в газовой фазе могут происходить только в результате элементарных реакций, и любые химические взаимодействия могут быть представлены совокупностью этих элементарных процессов.

В реагирующей системе, состоящей из n компонентов B_i ($i = 1 \dots n$), между которыми протекают m обратимых реакций. Уравнение реакции имеет вид

$$\sum_{i=1}^n \nu_{ij}' B_i \leftrightarrow \sum_{i=1}^n \nu_{ij}'' B_i, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (2.1)$$

где ν_{ij}' , ν_{ij}'' — соответственно стехиометрические коэффициенты j -ой реакции.

Основным законом формальной химической кинетики является закон действующих масс, согласно которому скорость изменения содержания i -го компонента по прямому направлению j -ой реакции определяется соотношением

$$W_{ij}^+ = (v_{ij}^/ - v_{ij}^{//}) k_j^+ \prod_{k=1}^n C_k^{v_k^/} k_j. \quad (2.2)$$

Аналогичная формула справедлива и для обратного направления:

$$W_{ij}^- = (v_{ij}^/ - v_{ij}^{//}) k_j^- \prod_{k=1}^n C_k^{v_k^{//}} k_j, \quad (2.3)$$

где k_j^+ , k_j^- – константы скорости j -ой реакции при прямом и обратном направлении соответственно, в формальной кинетике их принято представлять в аррениусовой форме:

$$k_j^+ = A_j^+ T^{n_j^+} \exp(-E_j^+ / R_0 T), \quad (2.4)$$

$$k_j^- = A_j^- T^{n_j^-} \exp(-E_j^- / R_0 T) \quad (2.5)$$

Рассматривая зависимость (2.4) необходимо заметить, что коэффициенты A_j , E_j , n_j обычно определяются эмпирически и во многом зависят от конкретных условий протекания реакций и способа определения этих коэффициентов [42, 43].

В формальной кинетике общая скорость изменения содержания любого компонента в смеси равна алгебраической сумме скоростей его изменения в результате протекания всех элементарных реакций, так называемый принцип независимости протекания элементарных химических реакций:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = W_i = \sum_{j=1}^m W_{ij}^+ = \sum_{j=1}^m W_{ij}^- \quad (2.6)$$

Константы скоростей прямого и обратного хода связаны между собой константой равновесия этой реакции

$$k_{pj} = k_j^+ / k_j^- \quad (2.7)$$

Газофазные химические процессы описываются уравнениями химической кинетики, основываясь на законе действующих масс и принципе независимого протекания элементарных реакций [93]. При переменных параметрах состояния эти уравнения приводят к относительным концентрациям g_i , r_i или k_i . Например, применяя мольно-

массовые доли, получим следующий вид уравнения химической кинетики:

$$\frac{dk_i}{d\tau} = \sum_j (v_{ij}^{//} - v_{ij}^{'}) k_j^+ \rho^{\left(\sum_k v_{kj}^{'} - 1\right)} \prod_k k_k^{v_{kj}^{'}} + \sum_j (v_{ij}^{//} - v_{ij}^{'}) k_j^- \rho^{\left(\sum_k v_{kj}^{//} - 1\right)} \prod_k k_k^{v_{kj}^{//}}. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.8) получены для реакций в замкнутом изменяемом объеме V с переменными по времени параметрами состояния так называемого реактора идеального вытеснения (РИВ). В любых точках этого объема параметры состояния и состав рабочего тела одинаковы [29].

Другим используемым типом реактора является реактор идеального смешения (РИС), представляющий собой аппарат со смесителем, через который протекает поток реагирующих газов [29, 93]. Эффект смесителя заключается в том, что поступающие реагенты мгновенно смешиваются с массой, уже находящейся в реакторе. В отличие от РИВ реактор идеального смешения является открытой системой. Так как $V_{\text{РИС}} = \text{const}$, то уравнение химической кинетики для него можно записать в виде

$$dC_i/d\tau = \sum_j (v_{ij}^{//} - v_{ij}^{'}) k_j^+ \prod_k C_k^{v_{kj}^{'}} + \sum_j (v_{ij}^{//} - v_{ij}^{'}) k_j^- \prod_k C_k^{v_{kj}^{//}} + \dot{V} C_i^0 / V - \dot{V} C_i / V, \quad (2.9)$$

где \dot{V} – объемный расход газовой смеси через реактор. Модель РИС успешно используется при моделировании процессов в аппаратах химической технологии.

Однако невозможность моделирования массообмена в РИВ и постоянство реакционного объема в РИС не позволяет использовать эти понятия для разработки расчетных моделей процессов в большинстве технических устройств. Значительно более широкие возможности открываются при использовании модели нестационарного реактора идеального смешения (НРИС) – своего рода совмещения РИВ и РИС [16, 56].

Нестационарный реактор идеального смешения можно представить в виде некоторого переменного объема с реагирующим рабочим телом с изменяющимися во времени и независимыми друг от друга характеристиками массоподвода и массоотвода, с переменными во времени параметрами состояния. Уравнения, описывающие изменение состава в НРИС, должны удовлетворять законам формальной химической кинетики.

Процесс пиролиза этана в змеевике трубчатой печи рассматривается как одномерное течение реагирующей газовой смеси в цилиндрическом канале постоянного сечения. Канал имеет прямолинейные участки и участки с изгибом. Подвод тепла к газовой смеси осуществляется от стенок канала вынужденной конвекцией и излучением. Температура стенки канала со стороны газа является граничным условием.

Изменение состава смеси обусловлено протеканием газофазных химических реакций. Принято допущение о справедливости уравнения идеального газа. Исходя из выбора кинетической однореакторной модели в качестве базовой, математическое обеспечение модели будет включать следующие уравнения:

2.2.1. Уравнение изменения состава газовой смеси

Независимо от конкретно поставленной задачи атрибутом НРИС являются уравнения, описывающие изменение состава в нем. Вывод этих уравнений проведен в рамках формальной химической кинетики. Согласно этому подходу, все превращения в газовой фазе могут происходить только в результате элементарных реакций и любые химические взаимодействия могут быть представлены совокупностью этих элементарных процессов. Окончательно искомые уравнения должны быть представлены в наиболее рациональной для алгоритмирования и использования ЭВМ форме.

Рассмотрим открытую изотропную реагирующую газовую систему, в которой между компонентами $A_i (i = 1, \dots, n)$ протекают обратимые элементарные химические реакции

$$\sum_i \nu'_{is} A_i \longleftrightarrow \sum_i \nu''_{is} A_i \quad s = 1, \dots, m, \quad (2.10)$$

где A – массообменные процессы идентифицируются соответствующими «реакциями» отвода и подвода массы:

$$\sum_i \nu'_{is} A_i \longrightarrow \sum_i \nu''_{is} A_i \quad s = (m+1), \dots, (m+r). \quad (2.11)$$

С целью упрощения записи каждую обратимую химическую реакцию будем рассматривать как совокупность двух односторонних и введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \nu_{ij} &= \nu''_{ij} - \nu'_{ij}, & n_{js} &= \nu'_{is}, & j &= s, & s &= 1, \dots, m \\ \nu_{ij} &= \nu'_{ij} - \nu''_{ij}, & n_{js} &= \nu''_{is}, & j &= s+m, & s &= 1, \dots, m \\ \nu_{ij} &= \nu''_{ij} - \nu'_{ij}, & n_{js} &= \nu'_{is}, & j &= s+m, & s &= (m+1), \dots, (m+r) \\ j &= 1, \dots, m, \\ j &= (2m+1), \dots, (2m+r) \end{aligned} \quad (2.12)$$

В соответствии с принятыми обозначениями прямые направления химических реакций имеют индексы $j = 1, \dots, m$; обратные направления – индексы $j = (m+1), \dots, 2m$; индексы реакции массообмена – $j = (m+1), \dots, (2m+r)$.

Исходная формула изменения состава для НРИС записывается в следующем виде:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{m_j} \left(\prod_p C_p^{n_{pj}} \right) \cdot C^{m_j}, \quad (2.13)$$

$$i, p = 1, \dots, n$$

$$j = 1, \dots, (2m+r)$$

где v'_{ij} , v''_{ij} – соответственно стехиометрические коэффициенты в j -ой реакции; C – мольная концентрация газовой смеси; C_p – мольная парциальная концентрация p -го компонента газовой смеси; m_j – признак участия в j -й реакции каталитической частицы M ; n_j – количество молей i -го компонента в объеме V ; p – давление; R_0 – универсальная газовая постоянная; T – температура; k_j – константа скорости i -ой химической реакции; m – количество обратимых реакций; n – число реагирующих газовых компонентов.

Дальнейшее преобразование уравнения (2.13) заключается в применении относительных концентраций. Так, используя соотношения,

$$n_i = N r_i,$$

$$C_i = p r_i / R_0 T,$$

где N – общее число молей в объеме, получим

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{1}{V} \left(r_i \frac{dN}{d\tau} + N \frac{dr_i}{d\tau} \right) =$$

$$= \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{m_j} \prod_p \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{n_{pj}} r_p^{n_{pj}} = \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{\sum_p n_{pj} + m_j} \prod_p r_p^{n_{pj}}, \quad (2.14)$$

$$i, p = 1, \dots, n.$$

где r_i – мольная доля i -го вещества.

Число уравнений (2.14) равно числу газовых компонентов и реагирующей смеси, т. е. n . Суммируя все эти уравнения, получим



$$\sum_j \frac{r_i}{V} \frac{dN}{d\tau} + \sum_j \frac{N}{V} \frac{dr_i}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau} + \frac{N}{V} \frac{d(\sum r_i)}{d\tau} =$$

$$= \sum_q \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{\sum_p n_{pj} + m_j} \prod_p r_p^{n_{pj}} \quad (2.15)$$

Введем обозначение $\bar{m}_j = m_j + \sum_p n_{pj} - 1$ и подставим (2.15) в (2.14). С учетом равенства $N/V = p/R_0 T$ будем иметь

$$\frac{dr_i}{d\tau} = \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_p r_p^{n_{pj}} - r_i \sum_q \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \prod_p r_p^{n_{pj}} \quad (2.16)$$

Соотношения (2.16) являются нелинейными дифференциальными уравнениями, которые можно интегрировать только численными методами с применением ЭВМ. В этом случае из-за ошибок округления для достаточно малых величин возможно появление отрицательных значений этих величин, что недопустимо и, как правило, приводит к аварийному останову ЭВМ. Для предотвращения таких ситуаций в расчетах удобно использование другой формы уравнений (2.16) с заменой γ_i на $-\ln \gamma_i$. Тогда уравнение изменения состава газовой смеси примет вид

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \sum_j v_{qj} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \left(\sum_p e^{-\gamma_p} \right)^{m_j} \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_p \right) +$$

$$+ \sum_q \sum_j v_{ij} k_j \left(\frac{p}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_p \right);$$

$$i, p, q = 1, \dots, n;$$

$$j = 1, \dots, (2m + r);$$

Одно из уравнений можно исключить, заменив его соотношением нормировки

$$\sum e^{-\gamma_i} = 1. \quad (2.18)$$

Опыт расчетов показывает, что наиболее целесообразно исключение уравнения, которое описывает изменение компонента, содержащегося в газовой смеси в максимальной концентрации.



2.2.2. Уравнение температуры газа

Изменение температуры рабочего тела влияет на скорости химических реакций, его теплофизические и термодинамические свойства. Большое значение этого фактора вынуждает включить в математическую модель соотношение, связывающее температуру с составом рабочего тела. Это соотношение можно получить на основе известной формулы для энтальпии смеси:

$$i = \sum_i I_i r_i / \sum_i \mu_i r_i, \quad (2.19)$$

где μ_i – молекулярная масса i -го вещества; I_i – удельная энтальпия i -го компонента.

С целью уменьшения объема вычислений для аппроксимации целесообразно использовать кусочно-линейные зависимости типа

$$I_i = I_{ion} + C_{pi}^{оп}(T - T_{on}), \quad (2.20)$$

где $I_{i\tilde{r}}$ – «опорное» значение мольной энтальпии i -го компонента; $T_{\tilde{r}}$ – опорное значение температуры; \tilde{N}_{pi} – опорная мольная теплоемкость, равная среднему значению на интервале линеаризации.

С достаточной для решения прикладных задач точностью этот интервал можно принять равным 100 К.

Опыт работы автора с прикладными программами, использующими зависимости (2.20), показал, что существующий на границах интервалов линеаризаций разрыв по теплоемкости практически не оказывает влияния как на сходимость, так и на результат расчета.

При использовании линеаризации (2.20) соотношение (2.19) примет вид

$$I_i = \sum_i (I_{ion} + C_{pi}^{оп}(T - T_{on})) r_i / \sum_i \mu_i r_i. \quad (2.21)$$

После простых преобразований получим

$$T - T_{он} - \sum_i (i\mu_i - I_{ion}) \cdot r_i / \sum_i C_{pi}^{оп} r_i = 0. \quad (2.22)$$

Соотношение (2.21), связывающее температуру, энтальпию и состав реагирующей газовой смеси, назовем уравнением температуры.



2.2.3. Уравнение энтальпии газа

Уравнение энтальпии газа выглядит следующим образом

$$i + \frac{U^2}{2} = I_0 + \frac{1}{m} \int_0^x q \pi D \cdot dx + \Delta i(x), \quad (2.23)$$

где $q = \alpha(T_w - T)$ – 1-й вариант; $q = \alpha/C_p(i_w - i)$ – 2-й вариант; i – энтальпия газа; U – скорость газа; $U^2/2$ – динамическая добавка, связана с учетом движения потока относительно измерительных устройств; I_0 – начальная энтальпия газовой смеси; D – внутренний диаметр канала; α – коэффициент теплоотдачи; T_w – температура стенки со стороны газа.

2.2.4. Уравнение сохранения расхода

Уравнение сохранения расхода принимает следующий вид

$$U = \frac{\dot{m} R T}{p F}, \quad (2.24)$$

где \dot{m} – массовый расход газа; F – площадь поперечного сечения канала.

2.2.5. Уравнение давления газа

Уравнение давления газа определяется как

$$p \cdot \left(1 + \frac{1}{R_0 T} U^2 \right) = P_0 + \rho_0 U_0^2 - \Delta P_{mp} - \Delta P_m, \quad (2.25)$$
$$p + 2\pi \int_0^{R_H} \rho U^2 y dy = P_0 + 2\pi \int_0^{R_H} \rho_0 U_0^2 y dy - \Delta P_{mp} - \Delta P_m,$$

где ΔP_{mp} , ΔP_m – соответственно потери давления на трения и местные потери давления; U_0 – начальная скорость; P_0 – начальное давление.

2.2.6. Метод решения системы уравнений

Специфика системы, проявляющаяся при попытках численного интегрирования, заключается в «жесткости» уравнений изменения состава. Получение решений для таких уравнений возможно только при использовании неявных разностных методов. Эффективным неявным методом конечно-разностной аппроксимации дифференциальных



уравнений является метод У. Г. Пирумова с последующим использованием метода Ньютона, впервые примененный для уравнений химической кинетики в работе [35]. Уравнения (2.17) представляются в виде конечно-разностных уравнений

$$nF_{\gamma_i} = \gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n - h \left(Sf_{\gamma_i}^n + (1 - S)f_{\gamma_i}^{n+1} \right), \quad (2.26)$$

где $\gamma_i^n, \gamma_i^{n+1}$ – значения неизвестных в начале и в конце шага интегрирования h ; S – параметр аппроксимации.

Алгебраические уравнения (2.18), (2.22), (2.23), (2.24), (2.25) приводятся к виду

$$F_{y_i} = 0 \quad (2.27)$$

К преобразованной системе уравнений применяется итерационная схема Ньютона:

$$y_i^{n+1, m+1} = y_i^{n+1, m} + \Delta y_i^{n+1, m} \quad (2.28)$$

где m – номер итерации, включающей решение системы линейных уравнений.

$$\left[\frac{\partial F_{y_i}}{\partial y_k} \right] \cdot [\Delta y_k] = -[F_{y_i}], \quad (2.29)$$

где $\left[\frac{\partial F_{y_i}}{\partial y_k} \right]$ – матрица частных производных.

Расчет проводится до получения таких значений γ_i , которые отличаются в последовательных приближениях на заранее заданную малую величину. Затем проводят следующий шаг интегрирования и т. д.

С целью проведения расчетов на основе разработанного алгоритма была использована программа расчета на языке Fortran для ПЭВМ [1].

2.3. Химические реакции процесса пиролиза этана

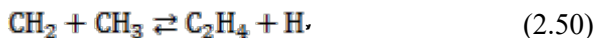
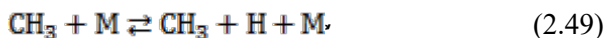
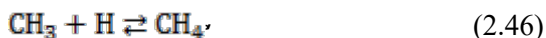
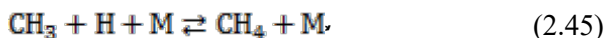
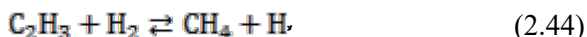
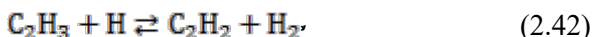
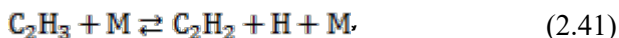
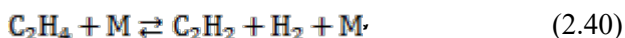
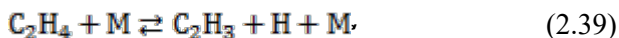
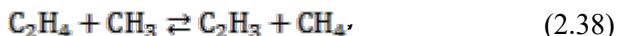
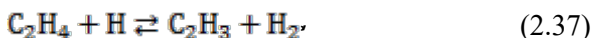
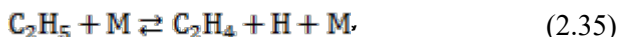
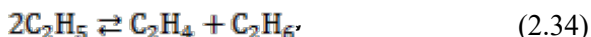
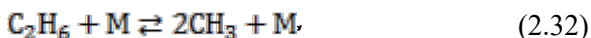
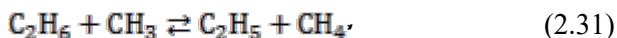
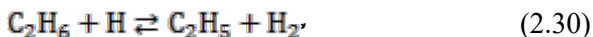
Процесс термического разложения этана, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно расчленить на две последовательные стадии.

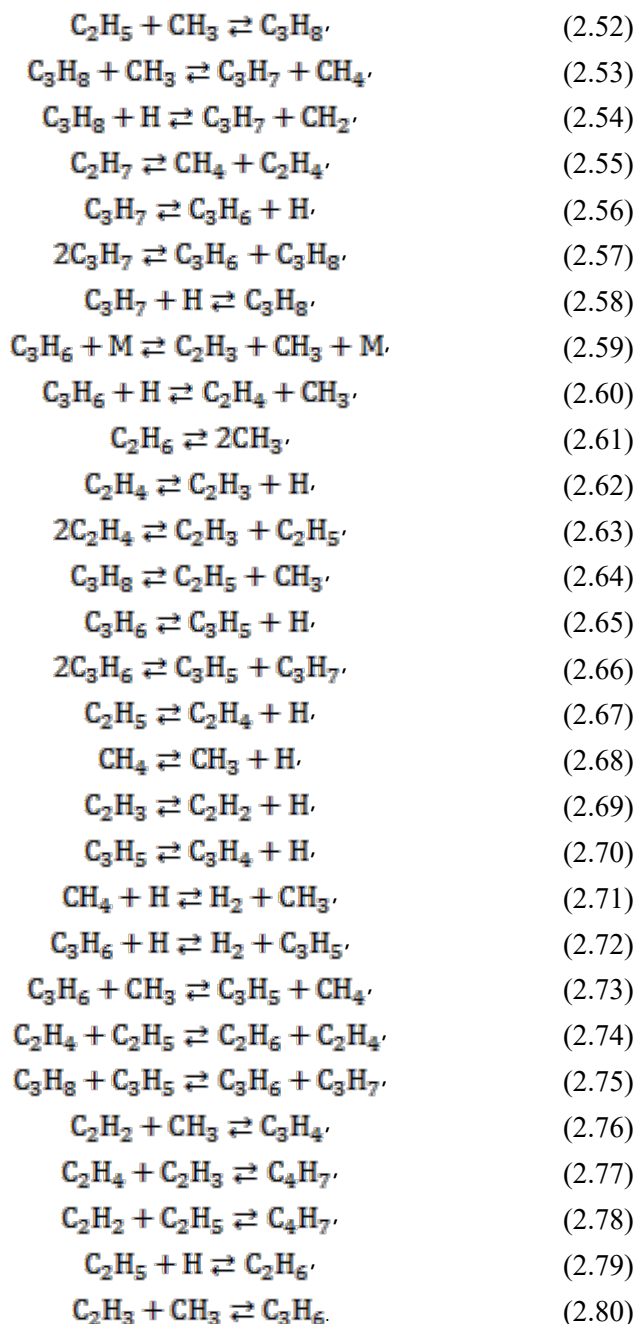
На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных или равными числу атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются реакциям дегидрирования, даль-



нейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных и ароматических углеводородов. В дальнейшем ходе реакции получают все более сложные многоядерные ароматические углеводороды. В итоге эти соединения, выделяя водород и частично адсорбируясь на поверхности реакторов, образуют твердую пленку углерода, так называемый пиролизный кокс. Последний может получаться и при прямом разложении углеводородов на углерод и водород.

При пиролизе этана возможно протекание следующих реакций:





В условиях поставленной задачи наиболее существенными являются реакции (2.30)–(2.60). Согласно расчетам А. В. Демина, учет этих реакций позволяет существенно сократить объем численных расчетов. Ниже в табл. 2.2 приведены константы скоростей химических реакций, в наибольшей степени влияющих на результаты расчета и включенных в математическую модель пиролиза этана.

Таблица 2.2

Константы скоростей химических реакций

Химическая реакция	Константа скорости
1	2
$C_2H_6 + H \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2$	10,5
$C_2H_6 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5 + CH_4$	–0,2596
$C_2H_6 + M \rightleftharpoons 2CH_3 + M$	16
$C_2H_5 + H \rightleftharpoons 2CH_3$	13,47
$2C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_6$	12,146
$C_2H_5 + M \rightleftharpoons C_2H_4 + H + M$	17
$C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	12,079
$C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	14,176
$C_2H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_4$	11,623
$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_3 + H + M$	17,4149
$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 + M$	17,4149
$C_2H_3 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H + M$	13,5
$C_2H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	12
$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	17,806
$C_2H_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H$	2,819
$CH_3 + H + M \rightleftharpoons CH_4 + M$	26,903
$CH_3 + H \rightleftharpoons CH_4$	16
$CH_3 + H \rightleftharpoons CH_2 + H_2$	13,954
$CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	16
$CH_3 + M \rightleftharpoons CH_3 + H + M$	16
$CH_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	13,602
$2CH_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	13,605
$C_2H_5 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_8$	16,845
$C_3H_8 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_7 + CH_4$	12,301
$C_3H_8 + H \rightleftharpoons C_3H_7 + CH_2$	13,322



1	2
$C_2H_7 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_4$	14,447
$C_3H_7 \rightleftharpoons C_3H_6 + H$	14,0
$2C_3H_7 \rightleftharpoons C_3H_6 + C_3H_8$	12,3
$C_3H_7 + H \rightleftharpoons C_3H_8$	13,301
$C_3H_6 + M \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_3 + M$	12,4
$C_3H_6 + H \rightleftharpoons C_2H_4 + CH_3$	13,36

Приведенные в табл. 2.2 реакции были учтены во всех дальнейших расчетах.

2.4. Кинематические и тепловые характеристики газа при движении по тракту печи пиролиза

Современные конструкции печей пиролиза построены таким образом, что нагрев стенок канала постоянного сечения осуществляется за счет сжигания топливного газа. Последний поступает в форсунки в зону горения. Непосредственно форсунки с внешней стороны стенок реактора. Тепло через стенку реактора передается путем теплопроводности, конвекцией и излучением. Количество тепла, переданное в единицу времени от горячей поверхности $t_{нар}$ к холодной $t_{внут}$, равно [37]

$$Q = k(t_{wнар} - t_{гвнут}) \cdot F + cF \cdot \left[\left(\frac{t_{wнар}}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_{гвнут}}{100} \right)^4 \right] \quad (2.81)$$

или
$$Q = (k + \alpha_{л}) \cdot F \cdot (t_{wнар} - t_{гвнут}) \cdot \quad (2.82)$$

Здесь F – общая поверхность теплопередачи; k – коэффициент теплопередачи; $\alpha_{л}$ – коэффициент теплоотдачи излучением; c – степень черноты.

Коэффициент теплоотдачи вычисляется так:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{2\lambda} \ln \frac{D_1}{D_2} + \frac{1}{\alpha D_2}} \quad (2.83)$$

Коэффициент α вычисляется по известному числу Нуссельта, которое в свою очередь является функцией числа Рейнольдса. Так, со стороны внутренней стенки число Нуссельта определяется как [37]:

$$Nu = 0,021 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \quad (2.84)$$



С внешней стороны задана температура стенки реактора.

$$t_{w \text{ нап}} = f(x). \quad (2.85)$$

Естественно, что при движении этано-паровой смеси последняя нагревается. Нами были проведены расчеты изменения температуры пирогаза по длине реактора. При этом в качестве начальных условий была принята аппроксимирующая температура внешней стороны реактора в виде степенной зависимости

$$T_w = A \cdot x^b, \quad (2.86)$$

где $A = 784,84$, $b=0,0394$.

С целью апробации модели и тестирования программы был проведен расчет пиролиза этана в четырехпоточной трубчатой печи пиролиза этана. Змеевик имеет следующие геометрические размеры: общая длина 83 м, диаметр 0,134 м, длина одного прямого участка 8,618 м, длина одной изогнутой части 0,408 м, радиус изгиба 0,153 м. Параметры газовой смеси в начальном сечении: $T = 535^\circ\text{C}$, массовый расход смеси равен 0,825 кг/с, $P = 0,3$ МПа. При этом задавалось соотношение $C_2H_6/H_2O = 0,5$.

Распределение температуры стенки с внешней стороны стенки трубы печи задавалась аппроксимацией на основе полученных экспериментальных данных на печи пиролиза. На рис. 2.1 приведены результаты расчета температуры пирогаза в функции расстояния от входа.

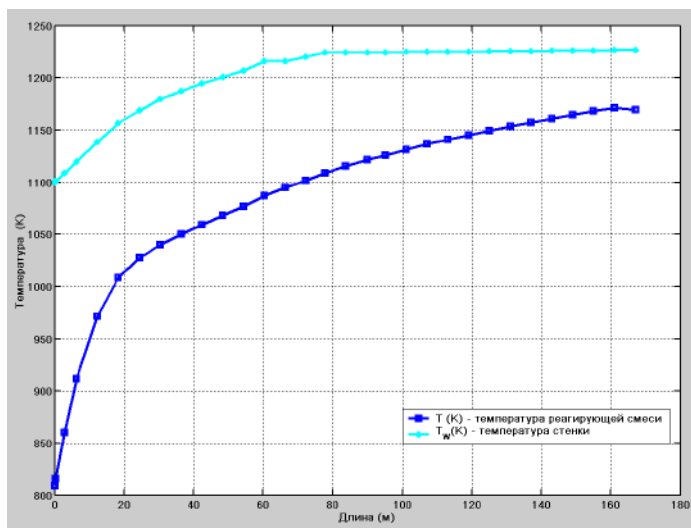


Рис. 2.1. Изменение температуры пирогаза при заданном профиле температуры стенки реактора



Данный профиль температуры стенки в дальнейших расчетах принят за базовый при оценке влияния температуры на концентрационные характеристики процесса пиролиза.

Установлено, что при постоянном расходе профили температур пирогаза качественно и количественно совпадают в диапазоне давления $P_{вх} = 0,2-0,3$ МПа и отношения $C_2H_6/H_2O = 0,5$.

Факт роста температуры приводит к росту потока независимо от того, что площадь поперечного сечения канала постоянна.

В работе [2] показано, что

$$(1 - kM^2) \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}, \quad (2.87)$$

где $M = v/a$; a – скорость звука в пирогазе.

Производная от температуры, как это следует из рис. 2.1, положительная. При дозвуковых скоростях движения $M < 1$. Отсюда следует, что и производная $\frac{dv}{v} > 0$. То есть имеет место рост скорости в функции профильной координаты. Расчеты по значениям рис. 2.1 приведены на рис. 2.2.

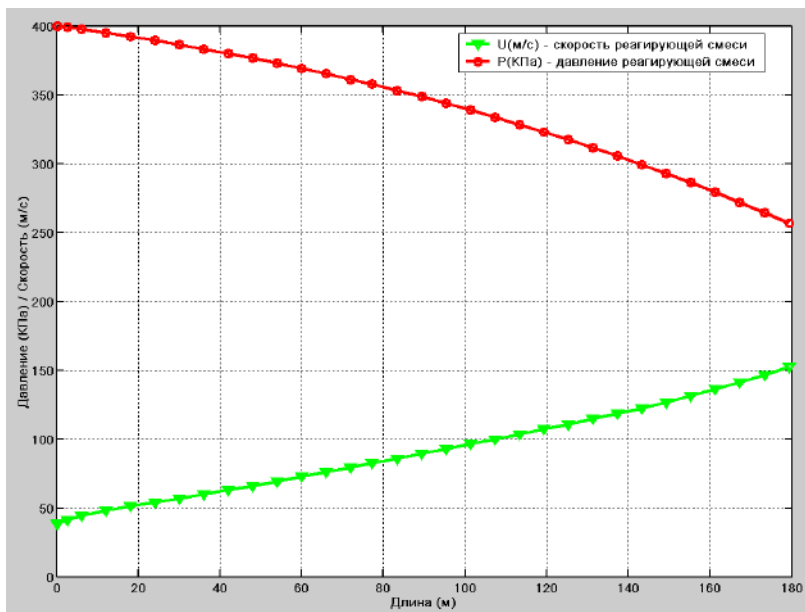


Рис. 2.2. Эволюции скорости и полного давления в функции продольной координаты. $P_{вх} = 0,3$ МПа; $C_2H_6:H_2O = 0,5$; $G = 0,825$ кг/с



Из рис. 2.2 следует, что имеет место значительный рост скорости. Рост скорости компенсируется изменением плотности. При относительно слабом изменении или динамической вязкости, число Рейнольдса по длине уменьшается с $2,42 \cdot 10^5$ до $2,28 \cdot 10^5$. Коэффициент теплоотдачи изменяется при этом на 5 %.

Падение полного давления связано с гидравлическими потерями на прямолинейных участках и поворотах каналов реактора. Коэффициент сопротивления на прямолинейных участках рассчитывается по зависимости

$$\xi = \frac{0,3164}{Re^{0.25}}, \quad (2.88)$$

где $\xi = 0,014$, а на поворотах по рекомендации работы [31] принимался равным 3,17.

На рис. 2.3 показана зависимость концентраций компонент смеси, имеющих заметную долю.

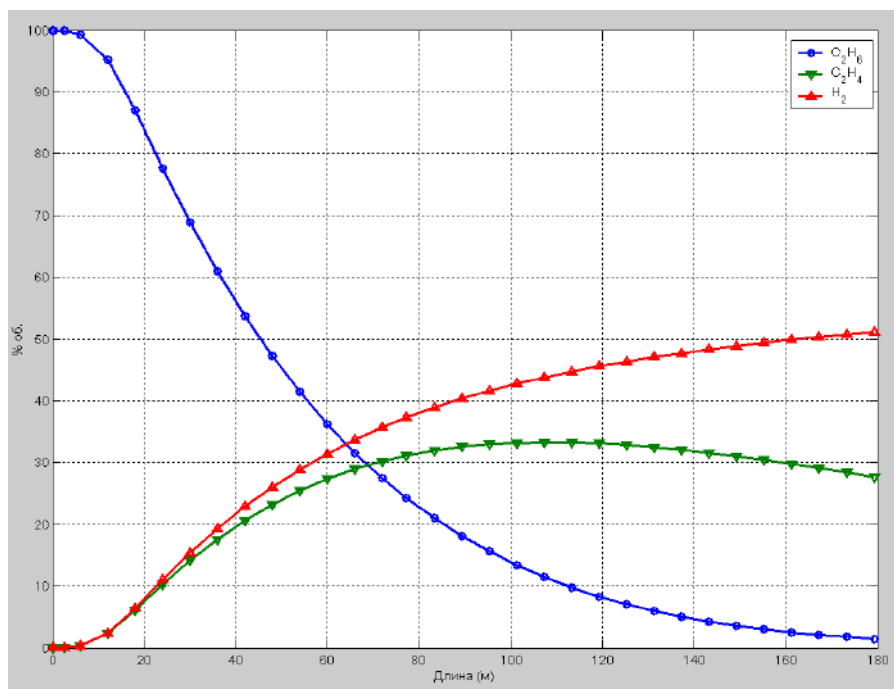


Рис. 2.3. Концентрация компонентов пирогаза в функции продольной-координаты $P_{вх} = 0,4$ МПа; $C_2H_6/H_2O = 1/2$; $G = 0,825$ кг/с



На рис. 2.4 приведены результаты расчета концентрации этилена в функции продольной координаты для случаев $C_2H_6/H_2O = 1,5$. Параметром здесь выступает разность температур относительно базовой. В качестве последней принят профиль T_W , приведенный на рис. 2.1. Обращает на себя внимание то, что разность температур в $\pm 100^\circ\text{C}$ существенно влияет не только на максимальный выход этилена (рис. 2.5), но и на другие характеристики.

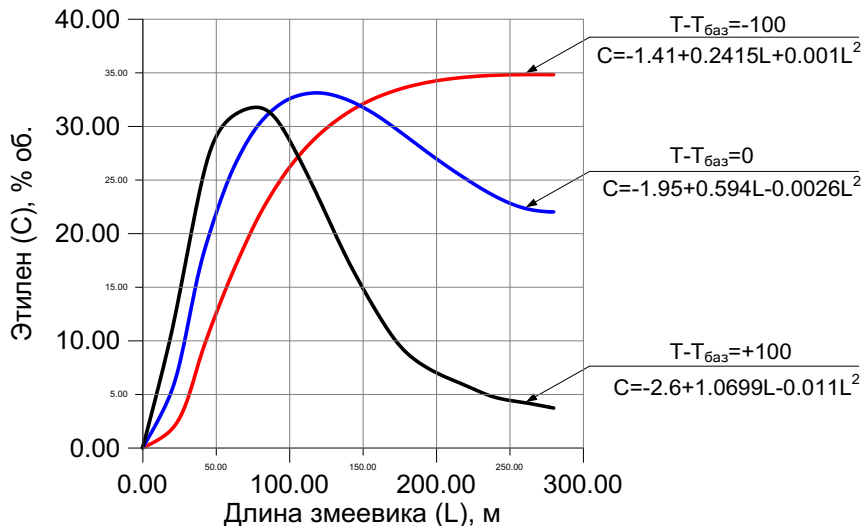


Рис. 2.4. Зависимость выхода этилена по длине змеевика при различных тепловых режимах процесса

Приведенная на рис. 2.3 информация соответствует профилю температуры, приведенному на рис. 2.1. Анализ хода кривых указывает на наличие максимума на зависимости для этилена. Подобная картина наблюдается для других давлений на входе и соотношений C_2H_6/H_2O .

Как видно из рис. 2.5 на выход этилена заметно, в данном случае, влияет давление на входе, до 6 %. Соотношение компонент C_2H_6/H_2O в диапазоне от 1 до 2 также приводит к росту выхода этилена до 6 %.



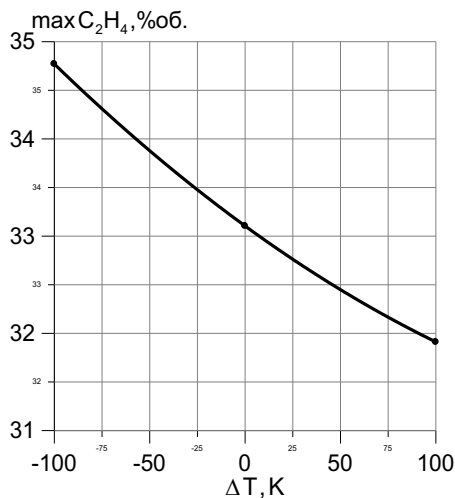


Рис. 2.5. Влияние температуры на выход максимальной концентрации этилена $\max C_2H_4 = 33,104 - 0,0143 \cdot \Delta T + 0,0000236 \cdot \Delta T^2$

В частности, расстояние от входа, соответствующее максимальной концентрации выхода этилена, изменяется в три раза (рис. 2.6).

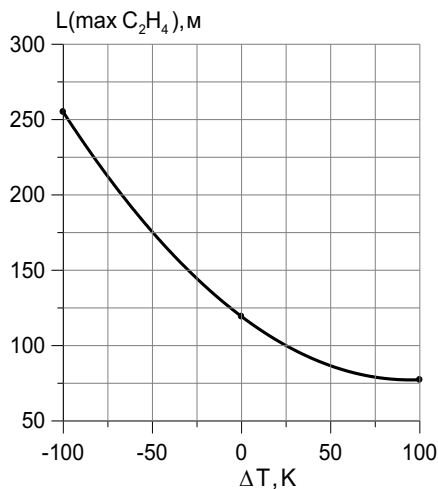


Рис. 2.6. Длина максимального выхода концентрации этилена в функции разности температур

$$L(\max C_2H_4) = 119,02 - 0,8893 \cdot \Delta T + 0,004705 \cdot \Delta T^2$$



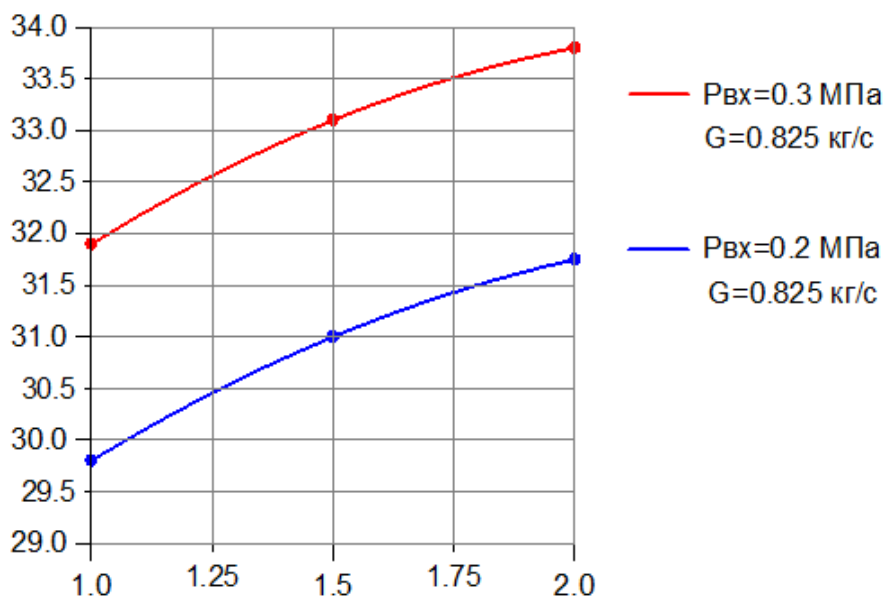


Рис. 2.7. Влияние соотношения «этан–пар» на выход максимальной концентрации этилена

Теоретические расчеты показывают, что увеличение давления на входе в реактор пиролиза приводит к росту выходной концентрации этилена. Существует предельное расстояние от входа, соответствующее максимальной концентрации. Дальнейшее увеличение длины печи пиролиза бессмысленно.

Выход максимального значения концентрации этилена наблюдается с ростом отношения «этан–пар». Рост температуры пирогаза заметно снижает габариты печи пиролиза, однако при этом снижается и уровень максимума концентрации этилена.



Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА

3.1. Характеристика объекта оптимизации

Основная часть экспериментальных исследований по определению оптимального режима и влияния доминирующих технологических параметров на процесс пиролиза этана в трубчатой печи была проведена на промышленной установке печи пиролиза этана радиантного типа [70].

Пиролиз этана осуществляется в четырехпоточной трубчатой печи. Вертикальные радиальные трубы змеевика расположены в нижней части печи, горизонтальные конвекционные трубы – в верхней части топки. В качестве сырья на печах пиролиза используется этановая фракция, поступающая из узла подготовки этана и топливного газа с давлением 0,60–0,69 МПа и температурой 60–80 °С и этан-рецикл, поступающий из цеха, направляется четырьмя потоками в печь.

Сначала этан четырьмя потоками поступает в змеевик предварительного нагрева сырья (ПНС), расположенный в верхней части конвекционной камеры. Здесь сырье нагревается до 150–200 °С, и на выходе смешивается с паром разбавления 0,7 МПа. Водяной пар к сырию добавляется для снижения парциального давления углеводородных паров и уменьшения коксообразования. Количество подаваемого пара составляет 30 % от количества подаваемого сырья.

После смешивания этано-паровая смесь проходит два змеевика нагрева. В первом змеевике нагрева смеси (НС-1) смесь нагревается с 200 до 370 °С. Во втором змеевике нагрева смеси (НС-2) смесь нагревается с 370 до 580 °С. Далее этано-паровая смесь четырьмя потоками направляется в змеевик перегрева смеси (ПС-1), расположенный в нижней части камеры конвекции. В змеевике перегрева этано-водяная смесь нагревается с 580 до 600–700 °С и направляется в радиантную камеру. В камере конвекции нагрев смеси происходит за счет сжигания топливного газа в горелках, расположенных на боковых стенках печи. В радиантной камере происходит нагрев смеси до 830–850 °С и разложение с образованием пирогаза. Время пребывания сырья в реакционной зоне 0,6 с. Давление газа пиролиза на выходе из печи 0,08–0,13 МПа. Для прекращения разложения этана после печей пирогаз поступает в трубное пространство аппаратов первой ступени закалки пирогаза Т-101АБ, где происходит резкое снижение темпера-



туры до 350–400 °С, за счет испарения питательной воды межтрубном пространстве с образованием пара 0,34 МПа. На каждой печи два аппарата Т-101АБ, то есть по одному аппарату на два потока. После аппаратов Т-101АБ пирогазовые потоки объединяются и поступают в трубное пространство подогревателя питательной воды Т-106, где охлаждаются до 180–230 °С за счет подогрева питательной воды, поступающей от насосов Н-101 в барабан-паросборник Е-101. Для предохранения аппаратов Т-101АБ от забивки коксом пирогаз проходит через коксоуловители, где улавливаются частицы кокса, содержащиеся в газе. Охлажденный пирогаз после закалочно-испарительных аппаратов поступает в цеховой коллектор пирогаза, затем направляется в колонну К-201 для водной промывки и охлаждения.

Для снижения закоксованности змеевиков печей пиролиза, ЗИА и уменьшения концентрации двуокиси углерода (CO_2) в пирогазе в общую линию этана добавляется ингибитор коксообразования (диметилдисульфид или этилмеркаптан) в количестве 50–200 ppm 0,005–0,02 % вес. от количества подаваемого сырья 0,45 кг/ч. Ингибитор коксообразования уменьшает каталитическое действие никеля, входящего в состав металла, на образование углерода при пиролизе.

При высокой температуре диметилдисульфид или этилмеркаптан разлагаются с образованием элементарной серы, которая взаимодействует с металлом змеевика, образуя сульфид железа, закрывающий тонкой пленкой активные центры коксообразования. Диметилдисульфид также взаимодействует со свободными радикалами и останавливает цепные реакции, приводящие к образованию двуокиси углерода.

Питательная вода подается в барабан-паросборник Е-101 из узла деаэрации химиочищенной воды. Перед поступлением в барабан паросборник Е-101 вода подогревается до температуры 170–200 °С сначала в межтрубном пространстве теплообменника Т-106 пирогазом, поступающим после ЗИА Т-101АБ в коллектор пирогаза, затем подогревается последовательно в трех камерах подогрева воды (экономайзерах) (КПВ 1,2,3) до температуры 240 °С отходящими дымовыми газами и подается в барабан-паросборник Е-101. Из барабана-паросборника питательная вода поступает в межтрубное пространство ЗИА первой ступени Т-101АБ для закалки пирогаза.

Полученный в ЗИА пар 3,4 МПа поступает в барабан-паросборник Е-101. Из барабана-паросборника Е-101 пар с давлением 3,4 МПа и температурой 240 °С поступает в пароперегреватель ПП-1, где нагревается до температуры 300 °С. Затем пар 3,4 МПа редуциру-



ется до давления 2,5–3,0 МПа и направляется в цеховой коллектор пара 3,0 МПа.

Для поддержания температурного режима пара 3,4 МПа и защиты пароперегревателя ПП-1 от перегрева схемой предусмотрен впрыск питательной воды в линию пара 3,4 МПа на входе в пароперегреватель ПП-1.

Для поддержания щелочной среды в барабане-паросборнике и смягчения питательной воды в паросборнике, в питательную воду на узле деаэрации питательной воды вводится раствор тринатрийфосфата, который подается из узла обработки питательной воды насосом Н-118 или Н-119. Количество вводимого раствора зависит от содержания фосфатов в продувочных водах изи-аппаратов Е-101 и от РН среды в зоне испарения питательной воды в Т-101АБ, количество вводимого раствора определяется расчетом.

Для предохранения от залива барабана-паросборника Е-101 питательной водой и ее уноса вместе с паром в коллектор пара, схемой предусмотрен аварийный слив воды из барабана-паросборника в аппарат Е-108Б узла деаэрации питательной воды.

Пирогаз после аппарата Т-106 при давлении 0,08 МПа и температурой 180–200 °С направляется для дальнейшего охлаждения, а также для очистки в узел водной промывки пирогаза.

Тепло, необходимое для проведения реакции пиролиза подводится к радиантному змеевику за счет сжигания топливного газа на горелках АГГ-10, расположенных в боковых стенках печи.

Горелки обвязаны по топливному газу четырьмя группами, каждая из которых предназначена для обогрева одного потока радиантного змеевика, что позволяет раздельное регулирование температуры пирогаза на выходе из каждого потока. Всего на печи 80 горелок.

Топливный газ для горелок поступает из узла подготовки этана и топливного газа. В качестве топливного газа используется метановодородная фракция, поступающая из сети и природный газ, поступающий из сети. Состав сырья в процентах по массе:

- метан не более 3;
- этан не менее 95;
- пропан не более 3;
- сумма углеводородов C4 и выше не более 0,1;
- CO₂ не более 0,04;
- H₂S не более 0.002;
- сернистые соединения в пересчете на серу не более 0,002.



Пирогаз является полупродуктом для получения этилена. Ориентировочный состав представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Состав пирогаза

Состав	В процентах весовых	В процентах объемных
Водород	3,82	3,77
Метан	8,3	9,5
Ацетилен	0,32	0,23
Этилен	49,67	34,0
Этан	31,78	21,32
Пропилен	2,1	0,96
Пропан	0,5	0,21
Дивинил	1,14	0,4
Бутилен	0,31	0,1
Бутан	0,09	0,03
Сумма углеводородов C ₅ и выше	1,97	0,48

В качестве топлива для печей пиролиза применяют метано-водородная фракция. Ориентировочный состав представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Метано-водородная фракция

Состав	В процентах весовых	В процентах объемных
водород	29,48–23,28	77,6–66,24
метан	66,3–23,48	21,4–14,54
этилен	3,41–4,43	0,94–1,52
этан	0,8–43,16	0,05–14,16

Рассмотрим принцип действия горелки АГГ-10. Акустическая газовая горелка работает следующим образом: газообразное топливо под давлением 0,08–0,3 МПа по газопроводу подается в корпус горелки и далее в резонатор, где возникает вихреобразное движение потока, создающее 2 зоны разряжения – впереди горелки и сзади нее. За счет этого разряжения и тяги в топке печи в горелку через окно регулятором инжекции подсасывается атмосферный воздух и частично дымовые газы из топки. Выходящая из горелки газозоудная смесь, несколько разбавленная горячими дымовыми газами, воспламеняется и сгорает в режиме беспламенного горения, направляется на раскален-



ные стены радиантной камеры, отражается от поверхности стенок и равномерно распределяется по поверхности радиантного змеевика.

Образовавшиеся в ходе сгорания топливного газа дымовые газы, охлаждаясь в камере конвекции до 180–200 °С, направляются в газоход, при помощи дымососов сбрасываются в дымовую трубу Д-101-1-2. Схемой предусмотрена возможность выброса дымовых газов через дымовую трубу за счет естественной тяги.

Периодически через каждые 1000–1500 ч работы печь пиролиза останавливается на выжиг кокса, отлагающегося на стенках радиантных труб и на трубках ЗИА 1 и 2 ступеней в процессе пиролиза и заделки пирогаза.

Для выжига кокса в змеевики подается паровоздушная смесь. Газы выжига сбрасываются после подогревателя Т-106 в общий газоход. Выжиг ведется до содержания CO_2 в газах выжига не более 0.2 % объемных.

Связь печи пиролиза П-101 со смежными цехами показана в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Связь печи пиролиза П-101 со смежными узлами цеха

№ п/п	Продукт	Связь
1	2	3
1	Пирогаз	После аппаратов Т-106 объединяется в общий коллектор и поступает в узел водной промывки пирогаза.
2	Этановая фракция	В качестве сырья поступает из узла подготовки этана и топливного газа.
3	Топливный газ	Поступает из узла подготовки этана и топливного газа.
4	Питательная вода	В качестве питательной воды в закально-испарительные аппараты Т-101 подается деаэрированная химочищенная вода из узла деаэрации.
5	Газы выжига	Из линии пирогаза после аппарата Т-106 газы выжига подаются в газоход печей пиролиза П-101 и далее направляются в котлы-утилизаторы узла утилизации тепла дымовых газов, после чего выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу.
6	Раствор трина-трийфосфата	Поступает из узла деаэрации химочищенной воды вместе с питательной водой для поддержания щелочной среды умягчения питательной воды
7	Конденсат с линии паротушения, обогрева шкафов КИПиА	Поступает в конденсатный узел узла деаэрации



1	2	3
8	Продувочные воды	Воды непрерывной продувки с аппаратов Е-101 направляются в узел деаэрации в аппараты Е-108А,Б
9	Пар 0,65 МПа	Поступает из узла подготовки этана и топливного газа и используется для продувки топки перед розжигом, для подачи на паротушение печи и на теплоспутники для обогрева шкафов КИПиА печи П-101.
10	Пар 0,7 МПа	Поступает из узла подготовки этана и топливного газа, также из узла получения пара разбавления и перед подачей в змеевики печи 101 смешивается с сырьем
11	Природный газ	Поступает из узла подготовки этана и топливного газа, используется в качестве топливного газа при нехватке метано-водородной фракции
12	Аварийный слив воды	Аварийный слив воды с аппарата Е-101 направляется в сепаратор Е-108Б узла деаэрации
13	Ингибитор коксообразования	Ингибитор коксообразования (диметилдисульфид или этилмеркаптан) поступает из узла подготовки этана и топливного газа. Используется для снижения закоксованности змеевиков печей пиролиза и ЗИА, а также для уменьшения концентрации двуокиси углерода CO_2 в пирогазе.
14	Дымовые газы	Дымовые газы сбрасываются через отдельную трубу в атмосферу при помощи дымососов

Связь печи пиролиза П-101 со смежными цехами и внешними сетями показана в табл. 3.4.

Таблица 3.4

**Связь печи пиролиза П-101 со смежными цехами
и внешними сетями**

№ п/п	Продукт	Связь
1	Этан-рецикл	Поступает из цеха и добавляется к этановой фракции
2	Пар 3,4 МПа	Из паросборника Е-101 после перегрева в пароперегревателе печи и после редуцирования до 3 МПа подается в сеть общества или в цеховой коллектор пара 1,3 МПа.
3	Азот среднего давления (0,5 МПа)	Поступает из сети общества через цех № 65-76 для продувки и опрессовки трубопроводов и аппаратов печи
4	Воздух технологический	Поступает из сети общества через цех № 65-76 для выжига кокса из печи и опрессовки змеевика печи.



3.2. Опытный участок

Основным элементом трубчатой пиролизной печи являются обогреваемые змеевики, в которых в присутствии водяного пара протекают реакции термического разложения углеводородов. Формирования целевого продукта – этилена, происходит в радиантной камере (рис. 3.1).

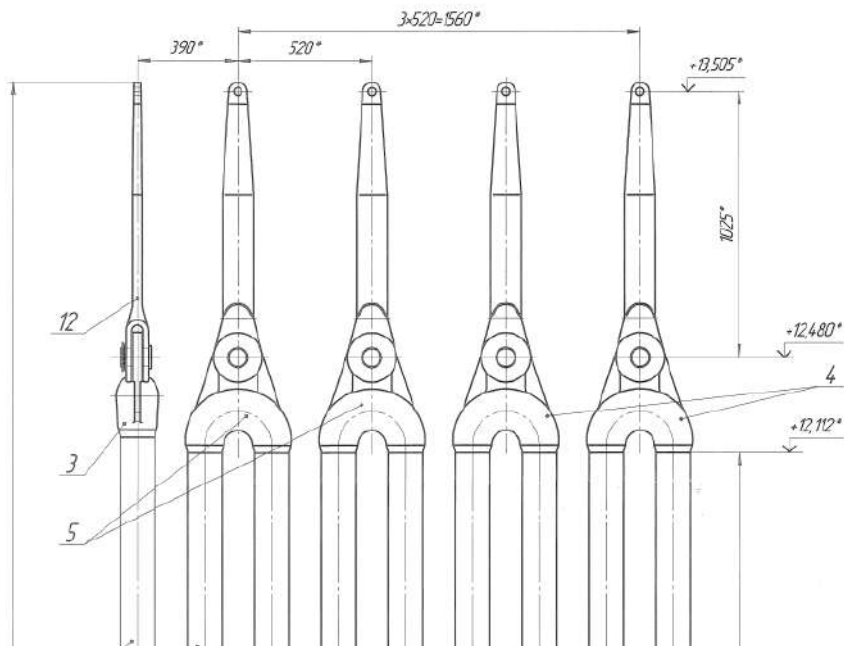
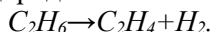


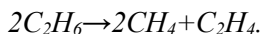
Рис. 3.1. Фрагмент змеевика радиантной печи пиролиза

В радиантной камере происходит нагрев смеси до 830–850 °С и разложение с образованием пирогаза.

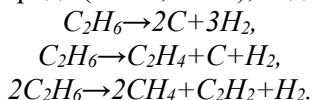
При пиролизе этана основной реакцией является дегидрирование, то есть выделение водорода:



Имеет место, хотя и в небольшой степени, реакция образования метана



Это основные реакции, так как идут с образованием целевого продукта – этилена. Одновременно идут побочные реакции с образованием атомарного углерода (кокса, сажи), водорода и ацетилена:



К побочным реакциям относятся реакции конденсации и полимеризации, идущие с образованием смол и кокса.

Время пребывания сырья в реакционной зоне 0,6 с. Давление газа пиролиза на входе в змеевик 2,5 МПа. Средняя скорость потока в канале составляет 146 м/с, режим течения – турбулентный.

3.3. Система измерений

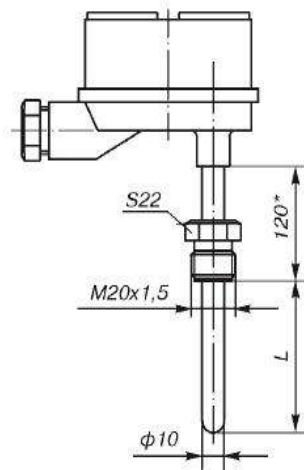
Задачи статической оптимизации пиролиза углеводородов, связаны с определением оптимальной совокупности режимных параметров, относящихся непосредственно к змеевику трубчатой печи. Поэтому при моделировании реакторов основное внимание уделяется процессами, протекающими в реакционной зоне пирозмеевика.

В процессе эксперимента контролировали следующие технологические параметры:

1. *Температура этана* на входе в радиантную секцию печи измерялась термоэлектрическим преобразователем – термопары хромель-алюмелевой градуировки ТХАУ «Метран-271-02-80-0.25-Н10». Чувствительный элемент первичного преобразователя и встроенный в головку датчика измерительный преобразователь преобразуют измеряемую температуру в унифицированный выходной сигнал постоянного тока, что дает возможность построения АСУТП без применения дополнительных нормирующих преобразователей. Предел допускаемой основной приведенной погрешности – 1 %. Сертификат соответствия № РОСС RU.ГБ06.В00088 по требованиям ГОСТ Р 51330.0; ГОСТ Р 51330.1; ГОСТ Р 51330.10. Габаритные и присоединительные размеры представлены на рис. 3.2.

2. *Температура пирогаза* на выходе из печи определялась с помощью термоэлектрического преобразователя – термопары хромель-алюмелевой градуировки ТХАУ «Метран-271-02-80-0.25-Н10». Предел допускаемой приведенной погрешности – 1 %.





*Рис. 3.2. Габаритные и присоединительные размеры
«Метран-271-02-80-0.25-Н10»*

3. Давление этана на входе в печь определяли по показаниям интеллектуального датчика давления «Метран-100-ДИ-1160». Интеллектуальный датчик давления серии Метран-100 предназначен для измерения и непрерывного преобразования в унифицированный аналоговый токовый сигнал и/или цифровой сигнал в стандарте протокола HART, или цифровой сигнал на базе интерфейса RS485 избыточного давления. Предел допускаемой основной погрешности 0,1 %. Внешний вид манометра представлен на рис. 3.3, габаритные и монтажные размеры – на рис. 3.4.



*Рис. 3.3. Внешний вид интеллектуального датчика давления
«Метран-100-ДИ-1160-01»*



5. *Расход этана* в печь измеряли расходомером переменного перепада давления, в комплект которого входит диафрагма камерная стандартная «ДКС40-65-I-a/б-1» и интеллектуальный датчик давления «Метран-100-ДД-1420-01». Интеллектуальный датчик давления предназначен для измерения и непрерывного преобразования в унифицированный аналоговый токовый сигнал и/или цифровой сигнал в стандарте протокола HART, или цифровой сигнал на базе интерфейса RS485 разности давлений, предел допускаемой основной погрешности 0,1.

6. *Расход пара разбавления* измеряли с помощью диафрагмы камерной стандартной «ДКС40-65-I-a/б-5» и преобразователя перепада давления «Метран-100-ДД-1420-01», предел допускаемой основной погрешности – 0,1 %.

7. В качестве датчика измерения *расхода топливного газа* в печь использовали также диафрагму камерную стандартную «ДКС40-65-I-a/б-5» в комплекте с интеллектуальным датчиком давления «Метран-100-ДД-1420-01», предел допускаемой основной погрешности – 0,1 %.

Измерение вышеперечисленных параметров предусмотрено системой автоматического управления, реализованной на базе контроллера Siemens. Все датчики имеют унифицированный выходной сигнал 4–20 мА.

С целью опытного определения профиля температуры была реализована измерительная система, построенная на бесконтактном способе сбора информации. С учетом характера атмосферы в зоне измерения был предложен бесконтактный способ измерения температуры.

Учитывая стабильность излучаемых характеристик поверхности во время процесса, был выбран Raynger 2 Plus (RAY 2 PHTSC) – пирометр излучения для высоких температур фирмы Raytek (блок-схема на рис. 3.6). Оптическая система пирометра, наведенная на выбранный для измерения объект, фокусирует излучаемую им ИК-энергию на фоточувствительный элемент. Детектор конвертирует ИК-энергию в электрический сигнал, который обрабатывается микропроцессором и пересчитывает в значение температуры на основе калибровочных характеристик и коэффициентов излучения датчика. Это значение температуры выводится на цифровой дисплей пирометра.



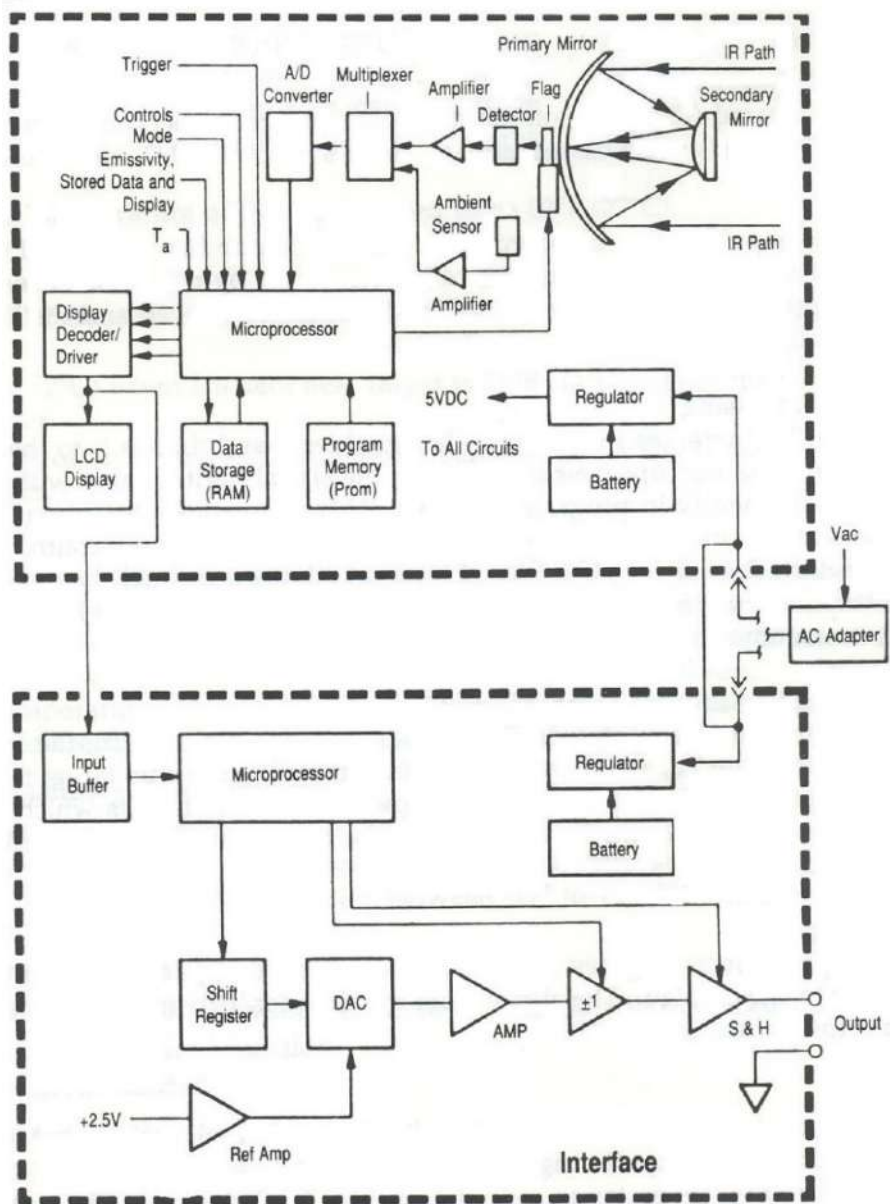


Рис. 3.6. Блок-схема пирометра излучения Raynger 2 Plus (RAY 2 PHTSC)

3.4. Методика проведения эксперимента

Основными режимными параметрами печи пиролиза, определяющими термические превращения углеводов и состав получаемых продуктов, являются следующие:

- температура реакционной смеси в радиантной камере;
- продолжительность пребывания смеси в реакционной зоне;
- соотношение расходов сырья и водяного пара;
- состав исходного сырья.

«Прострел» печи проводился через специальные смотровые окошки, которые расположены на высоте 2400, 4700, 7200 и 9600 мм от земли в точках (A1...G4), рис. 3.7. После 4 серий измерений получены следующие опытные данные (табл. 3.5):

Таблица 3.5

Результаты измерений температуры змеевика печи пиролиза этана

Высота	№ серии	№ трубки змеевика						
		A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1
9600 мм	1	838	884	883	891	897	922	932
	2	831	885	883	886	887	925	926
	3	842	883	881	891	891	932	922
	4	840	884	881	897	894	932	923
		A2	B2	C2	D2	E2	F2	G2
7200 мм	1	910	923	923	936	947	967	960
	2	904	911	925	935	945	962	956
	3	912	922	928	938	944	967	952
	4	906	912	928	929	944	957	961
		A3	B3	C3	D3	E3	F3	G3
4700 мм	1	942	950	948	941	973	965	988
	2	945	949	942	946	962	962	988
	3	947	955	937	942	965	967	985
	4	945	948	938	948	970	962	981
		A4	B4	C4	D4	E4	F4	G4
2400 мм	1	893	893	927	919	931	926	950
	2	891	882	921	915	926	919	948
	3	891	892	912	913	931	936	952
	4	901	886	915	906	919	937	951

Если в качестве управляющего воздействия, с помощью которого осуществляется оптимизация технологического режима выбрать



изменение температуры смеси внутри змеевика, то необходимо оценить характер ее поведения в объекте.

Каждая серия экспериментов была проведена для семи трубок (№ 3–9) змеевика первого потока. Трубки № 1, 2 монтированы таким образом, что невозможно прямое наведение и фокусировка инфракрасного излучения в какой-либо их точке.

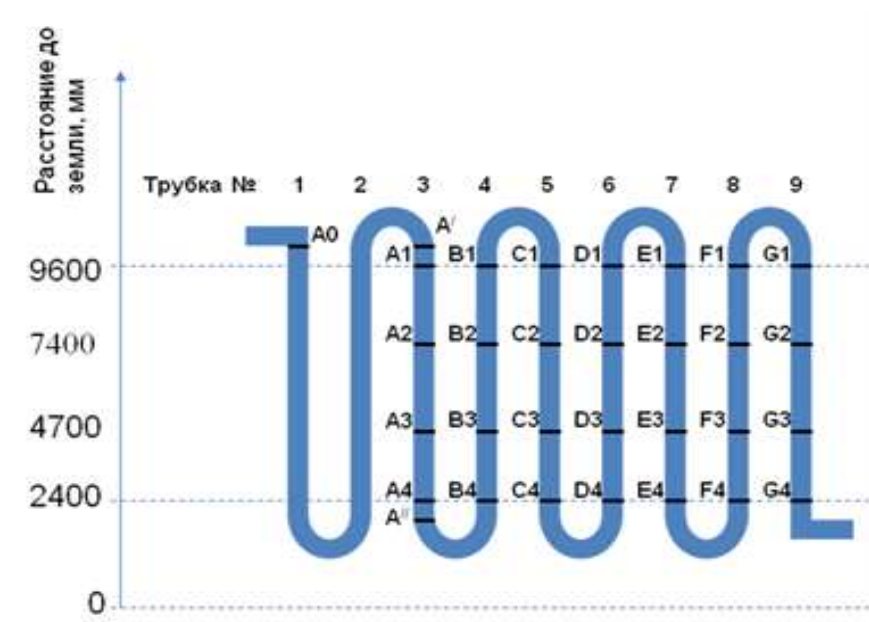


Рис. 3.7. Схематичное изображение положения точек отбора импульса температуры

3.5. Обработка результатов эксперимента

Зная длину трубок и высоту, на которой проводилось каждое измерение, найдем общую протяженность змеевика и расстояние от его начала до местонахождения точек отбора импульса.

Длина прямого участка трубки № 1 $L_{\text{пр1}} = 8678$ мм.

Длина прямого участка трубок №№ 2–8 $L_{\text{пр2}} = 8618$ мм.

Длина изогнутой части трубок $L_{\text{кр}} = \pi \cdot r = 3,14 \cdot 130 = 408$ мм

Длина участка $A0 \dots A'$ составляет $L_{\text{пр1}} + L_{\text{кр}} + L_{\text{пр2}} = 8678 + 408 + 8618 = 18112$ мм.

Расстояние $A' \dots A1 = 600$ мм, $A4 \dots A'' = 818$ мм.



Таким образом, получили расстояния до следующих точек:

$$A1 = A' + 600 = 18112 + 600 = 18712 \text{ мм}$$

$$A2 = A1 + 2400 = 18712 + 2400 = 21112 \text{ мм}$$

$$A3 = A2 + 2500 = 21112 + 2500 = 23612 \text{ мм}$$

$$A4 = A3 + 2300 = 23612 + 2300 = 25912 \text{ мм}$$

$$B4 = A4 + 818 + 408 + 818 = 25912 + 2044 = 27956 \text{ мм}$$

$$B3 = B4 + 2300 = 27956 + 2300 = 30256 \text{ мм}$$

$$B2 = B3 + 2500 = 30256 + 2500 = 32756 \text{ мм}$$

$$B1 = B2 + 2400 = 32756 + 2400 = 35156 \text{ мм}$$

$$C1 = B1 + 600 + 408 + 600 = 35156 + 1608 = 36764 \text{ мм}$$

$$C2 = C1 + 2400 = 36764 + 2400 = 39164 \text{ мм}$$

$$C3 = C2 + 2500 = 39164 + 2500 = 41664 \text{ мм}$$

$$C4 = C3 + 2300 = 41664 + 2300 = 43964 \text{ мм}$$

$$D4 = C4 + 818 + 408 + 818 = 43964 + 2044 = 46008 \text{ мм}$$

$$D3 = D4 + 2300 = 46008 + 2300 = 48308 \text{ мм}$$

$$D2 = D3 + 2500 = 48308 + 2500 = 50808 \text{ мм}$$

$$D1 = D2 + 2400 = 50808 + 2400 = 53208 \text{ мм}$$

$$E1 = D1 + 600 + 408 + 600 = 53208 + 1608 = 54816 \text{ мм}$$

$$E2 = E1 + 2400 = 54816 + 2400 = 57216 \text{ мм}$$

$$E3 = E2 + 2500 = 57216 + 2500 = 59716 \text{ мм}$$

$$E4 = E3 + 2300 = 59716 + 2300 = 62016 \text{ мм}$$

$$F4 = E4 + 818 + 408 + 818 = 62016 + 2044 = 64060 \text{ мм}$$

$$F3 = F4 + 2300 = 64060 + 2300 = 66360 \text{ мм}$$

$$F2 = F3 + 2500 = 66360 + 2500 = 68860 \text{ мм}$$

$$F1 = F2 + 2400 = 68860 + 2400 = 71260 \text{ мм}$$

$$G1 = F1 + 600 + 408 + 600 = 71260 + 1608 = 72868 \text{ мм}$$

$$G2 = G1 + 2400 = 72868 + 2400 = 75268 \text{ мм}$$

$$G3 = G2 + 2500 = 75268 + 2500 = 77768 \text{ мм}$$

$$G4 = G3 + 2300 = 77768 + 2300 = 80068 \text{ мм}$$

Общая длина змеевика $L_{\text{зм}} = L_{G4} + 818 + L_{\text{отв}} = 80886 + 818 + 2080 = 83784 \text{ мм}$.

Обработка данных проводилась с использованием программы Curve Expert Version 1.34.



Для оценки тенденции изменения температуры в реакционной зоне объекта найдем аппроксимирующую функцию. Расчет проводился методом наименьших квадратов, когда сумма квадратов невязок принимает наименьшее значение.

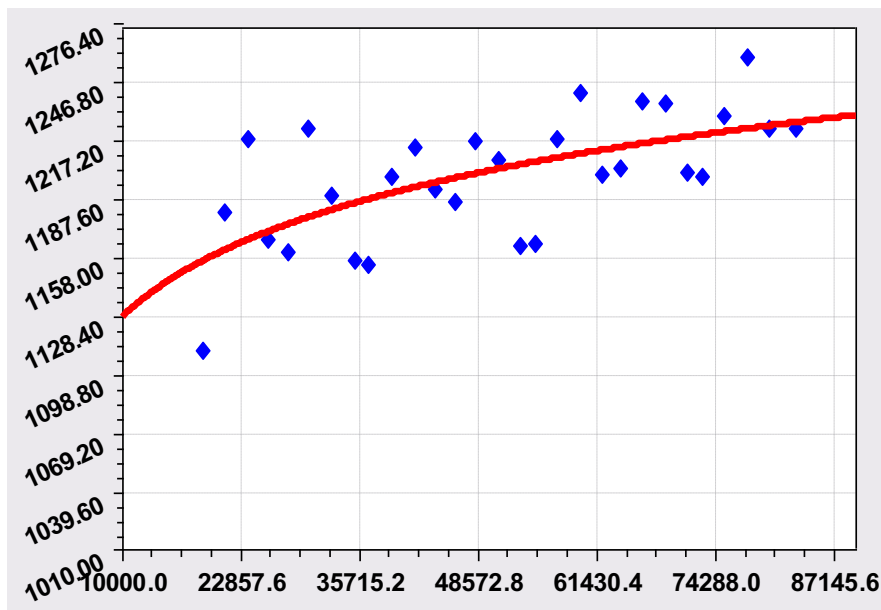


Рис. 3.8. График аппроксимирующей функции

В качестве аппроксимирующей функции выбран полином четвертой степени: $y = a \cdot x^b$, где $a = 784.8$, $b = 0.039$. Графически аппроксимирующая функция с экспериментальными точками изображена на рис. 3.8. По оси X – длина змеевика, мм; по оси Y – температура стенки змеевика, °K.



Глава 4. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОПТИМИЗАЦИИ

Разработанные модель и соответствующее программное обеспечение моделирования и исследования процессов пиролиза в реакторе змеевикового типа позволяют определять реальные параметры парогазовой смеси по длине змеевика и на выходе из него. Таким образом, появляется возможность для заданных исходных данных (состав сырья, температура, давление соотношения «сырье–пар», кинетический механизм химического взаимодействия) формулировать рекомендации по выбору наилучшего режима организации эффективного процесса пиролиза этана, подтверждающих соответствующие предположения в гл. 2.

При проведении вычислительных экспериментов пиролиза в четырехпотоочной печи пиролиза этана были приняты следующие общие для всех групп расчетов положения:

- механизм химического взаимодействия, используемый в каждом конкретном расчете, включает наиболее важные реакции, определяющие изменение состава парогазовой смеси, заимствованные из работ Демина А. В.,

- исследования изменения параметров парогазовой смеси проводились для базового профиля температуры в змеевике, полученного экспериментальным путем на заводе, приведенного в гл. 3.

4.1. Тестирование программы расчета. Сопоставление результатов с экспериментальными данными

Проверка разработанного метода расчета осуществлялась путем сравнения с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе. Для этого, был проведен расчет пиролиза этана в четырехпотоочной трубчатой печи пиролиза этана. Змеевик имеет следующие геометрические размеры: общая длина 83 м, диаметр канала 0,134 м, длина одного прямого участка 8,618 м, длина одной изогнутой части 0,408 м, радиус изгиба 0,153 м. Распределение температуры стенки с внешней стороны стенки трубы печи задавалась аппроксимацией на основе полученных экспериментальных данных на печи пиролиза действующей установки. Результаты представлены в виде зависимостей температуры стенки, температуры реагирующей смеси и концентраций продуктов пиролиза по длине канала для различных входных параметров процесса (рис. 4.1–4.3) при условиях: $T_{ex} = 836 \text{ }^{\circ}\text{K}$; $P_{ex} = 0,375 \text{ МПа}$; $G = 0,824 \text{ кг/с}$; $C_2H_6/H_2O = 1,71$.



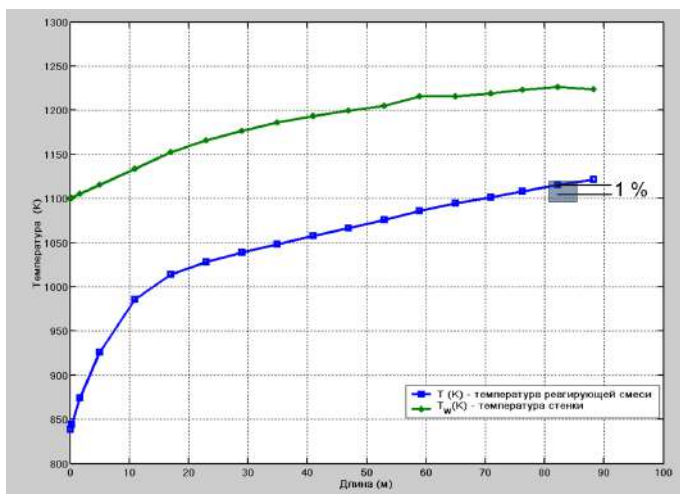


Рис. 4.1. Распределение температуры стенки (T_w) и реагирующей смеси (T) по длине змеевика; \bullet , \blacksquare – расчет; --- , --- – аппроксимация; \square – эксперимент

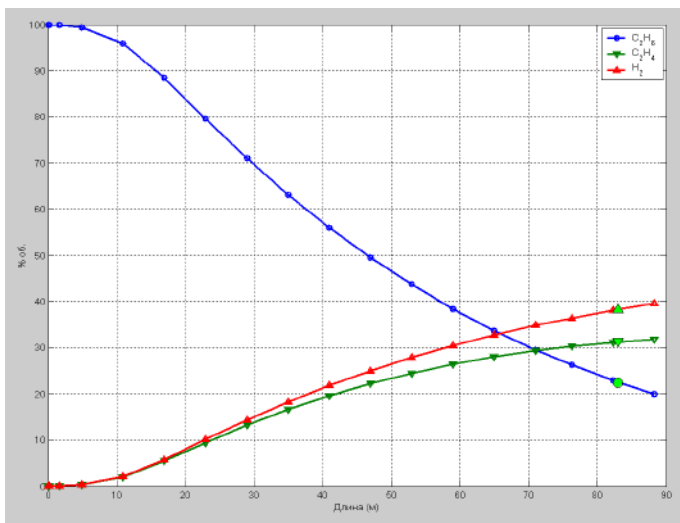


Рис. 4.2. Распределение продуктов пиролиза по длине змеевика; ∇ , \blacktriangle , \odot – расчет; \blacktriangle , ∇ , \odot – эксперимент



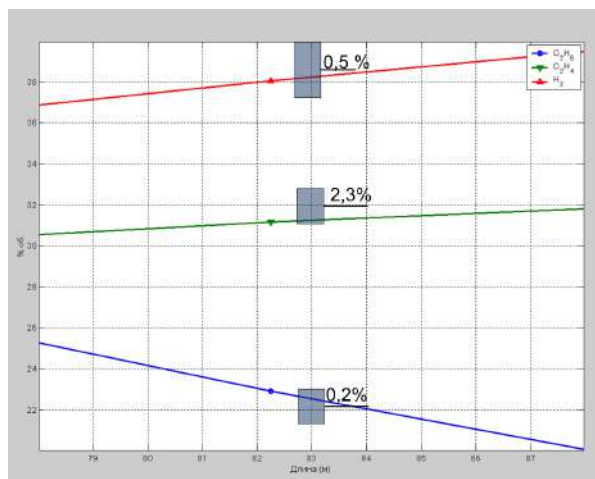


Рис. 4.3. Отклонение расчетных концентраций продуктов пиролиза от экспериментальных; линии – расчет; ■ – эксперимент

Также был проведен расчет для других входных параметров промышленной печи пиролиза: $T_{\text{вх}} = 803 \text{ }^{\circ}\text{K}$; $P_{\text{вх}} = 0,375 \text{ МПа}$; $G = 0,797 \text{ кг/с}$; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{O} = 1,5$. Результаты представлены на рис. 4.4-4.6.

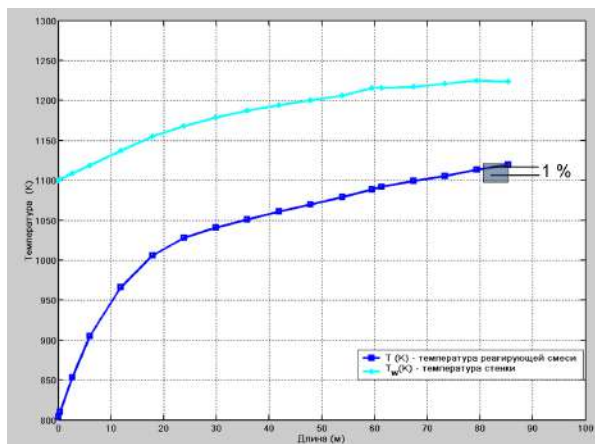


Рис. 4.4. Распределение температуры стенки (T_w) и реагирующей смеси (T) по длине змеевика; ■ – расчет; —, — – аппроксимация; ■ – эксперимент



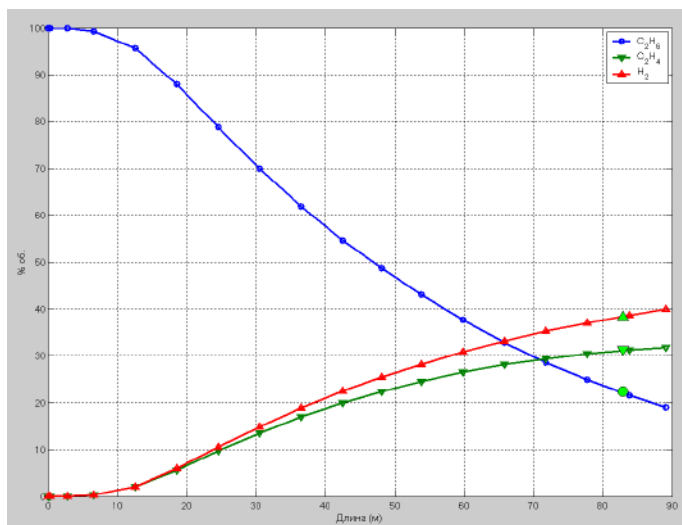


Рис. 4.5. Распределение продуктов пиролиза по длине змеевика;
 ▽, ▲, ● – расчет; ▲, ▽, ● – эксперимент

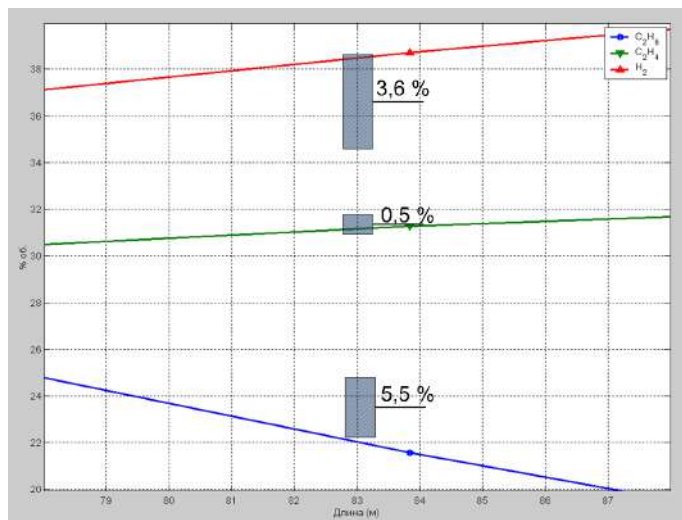


Рис. 4.6. Отклонение расчетных концентраций продуктов пиролиза от экспериментальных; линии – расчет; ■ – эксперимент



Произведен и расчет для других входных параметров промышленной печи пиролиза: $T_{\text{вх}} = 803 \text{ }^{\circ}\text{K}$; $P_{\text{вх}} = 0,375 \text{ МПа}$; $G = 0,797 \text{ кг/с}$; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{O} = 2,1$. Результаты представлены на рис. 4.7–4.9.

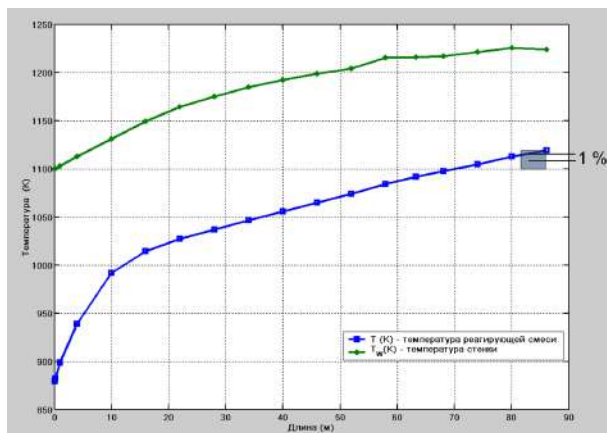


Рис. 4.7. Распределение температуры стенки (T_w) и реагирующей смеси (T) по длине змеевика; ■, ■ – расчет; ■, ■ – аппроксимация; ■ – эксперимент

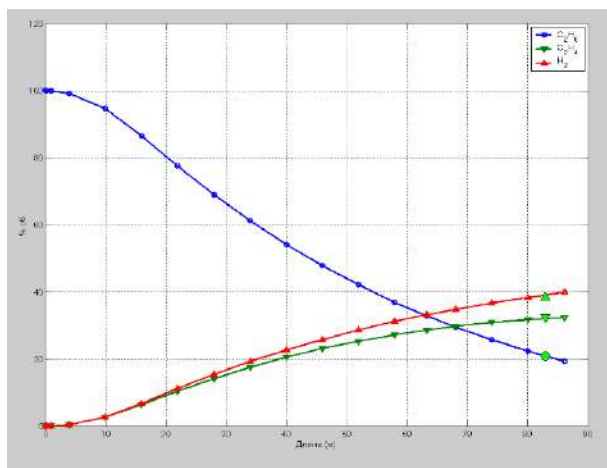


Рис. 4.8. Распределение продуктов пиролиза по длине змеевика; ■, ■, ■ – расчет; ■, ■, ■ – эксперимент



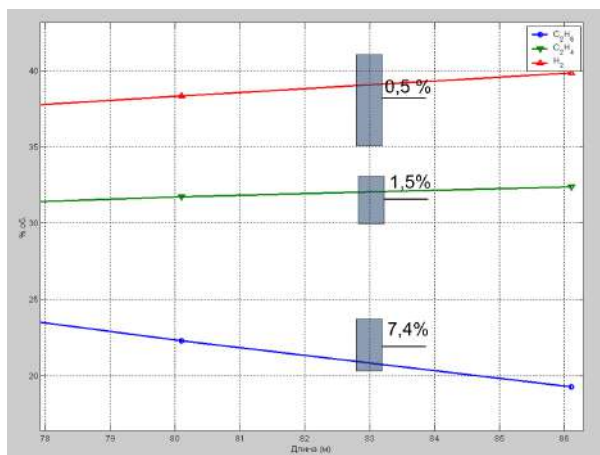


Рис. 4.9. Отклонение расчетных концентраций продуктов пиролиза от экспериментальных; линии – расчет; ■ – эксперимент

Полученные расчетные данные по изменению температуры реагирующей смеси сравнены с экспериментальными данными, представленными в настоящей работе, соответствующими длине – 83м. Фактически всегда наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных и опытных данных по температуре на выходе из змеевика. Отклонение между ними не превышает единицы. Анализ полученных результатов показывает, что предложенный метод расчета по концентрациям продуктов пиролиза согласуется с опытными данными. Основная задача последующих групп исследований заключается в определении влияния основных режимных параметров: давления смеси на входе в реактор, соотношения «сырье–пар», температурного режима процесса на состав пирогаза на выходе из реактора. В качестве основной анализируемой величины в параграфах 4.2–4.4 принято процентное содержание целового продукта (этилена) в пирогазе на выходе из змеевика. Принятая кинетическая схема в расчетах аналогична приведенной в табл. 2.1.

4.2. Влияние входного давления смеси на концентрацию этилена в пирогазе

Во всех случаях расчеты проводились для пиролиза парогазовой смеси при различном соотношении содержания в ней этана и пара.

На рис. 4.10 и 4.11 приведены результаты сопоставления расчетных значений выхода этилена ($P = 0.22$ МПа, $G=0.680$ кг/с,



$C_2H_6/H_2O = 1,5$) с экспериментальными данными ($P = 0.295$ МПа, $G = 0.865$ кг/с, $C_2H_6/H_2O = 1,5$, $\sigma_{cp} = 2,18\%$ об).

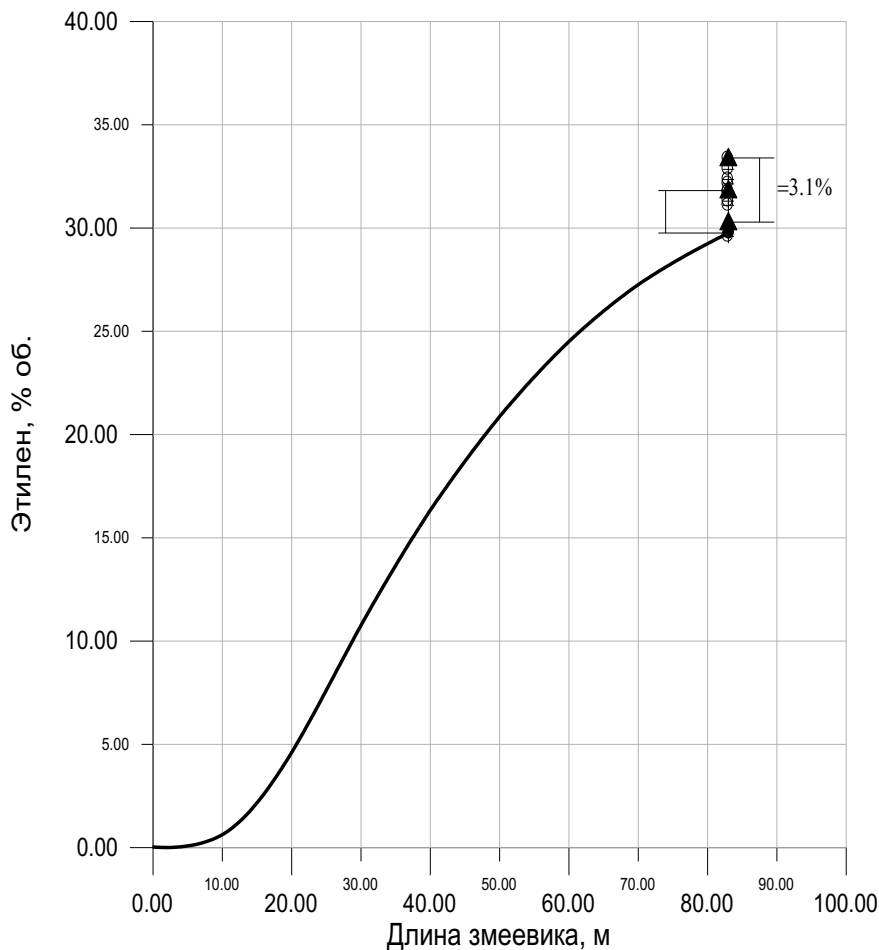


Рис. 4.10. Выход этилена в зависимости от длины змеевика:
— расчет; ■ — эксперимент); — интервал допустимых значений [30,33...33,44] % (с вероятностью 0,95); ▲ — расчет — концентрация этилена на 83 м змеевика печи; σ_{cp} — отклонение расчетной концентрации этилена соответствующей конечной длине змеевика от среднего составила 6,46 %



Как видно из рис. 4.10, расчетная концентрация этилена, соответствующая конечной длине змеевика = 83 м, составляет 29,71 % об. Отклонение от среднего экспериментального значения (31,89 %) составило 2,18 % об.

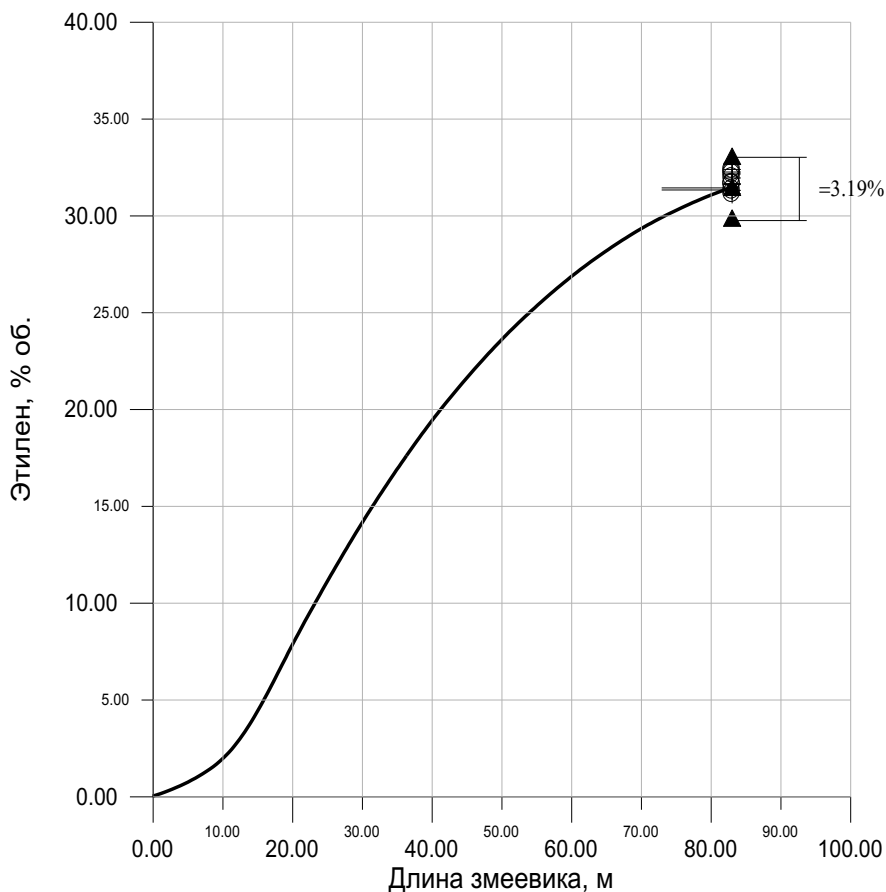


Рис. 4.11. Выход этилена в зависимости от длины змеевика:
 — расчет; \oplus – эксперимент; — интервал допустимых значений [30,04...31,9] % (с вероятностью 0,95); Δ – расчет – концентрация этилена на 83 м змеевика печи; σ_{cp} – отклонение расчетной концентрации этилена соответствующей конечной длине змеевика от среднего составила 0,12 %



Согласно рис. 4.11, расчетное значение доли этилена в пирогазе на выходе из змеевика, равное 31,44 % об., попадает в интервал допустимых значений [30,04...31,9] % об. А отклонение его от среднего $\sigma_{\text{ср}}$ составляет 0,12 %. С целью оценки влияния входного давления на концентрацию этилена в пирогазе были проведены расчеты парогазовой смеси с температурой на входе в змеевик $T_{\text{вх}} = 818 \text{ }^{\circ}\text{C}$, расходом $G = 0.825 \text{ кг/с}$ и соотношением $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{O} = 1,5$ для следующих значений давления на входе $P_{\text{вх}}$: $P_{\text{вх}} = 0,22 \text{ МПа}$; $P_{\text{вх}} = 0,25 \text{ МПа}$, $P_{\text{вх}} = 0,275 \text{ МПа}$; $P_{\text{вх}} = 0,295 \text{ МПа}$. Результаты представлены на рис. 4.12.

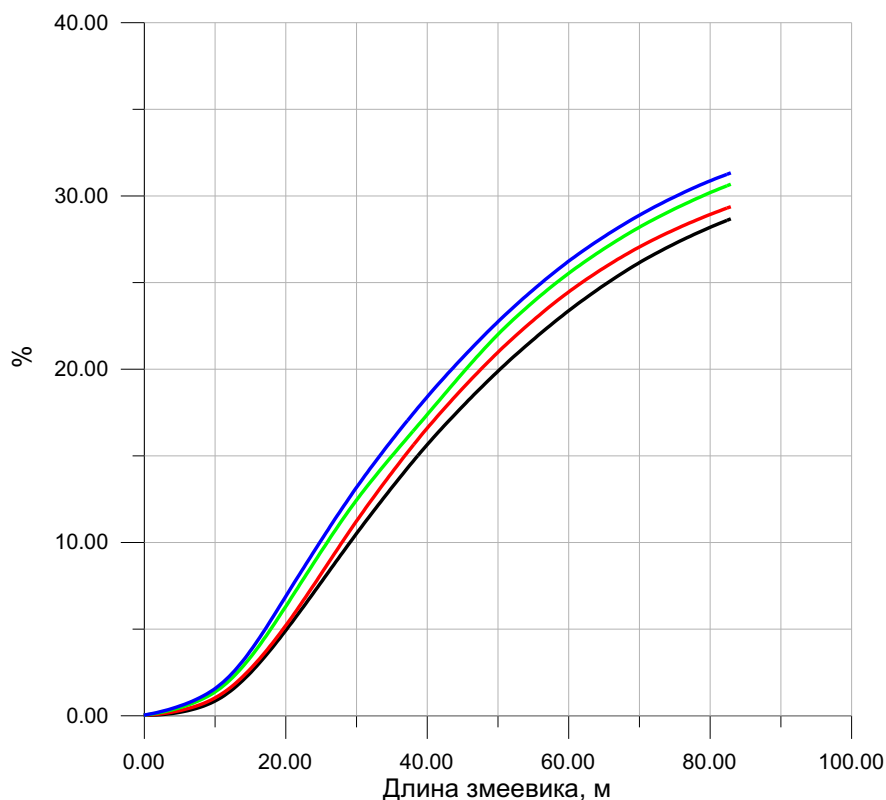


Рис. 4.12. Концентрация этилена в функции длины змеевика для различных давлений смеси на входе: — при $P_{\text{вх}} = 0,22 \text{ МПа}$; — при $P_{\text{вх}} = 0,25 \text{ МПа}$; — при $P_{\text{вх}} = 0,275 \text{ МПа}$; — при $P_{\text{вх}} = 0,295 \text{ МПа}$



Увеличение соотношения давления этано-паровой смеси на входе в реактор приводит к росту выхода этилена на заданной длине змеевика = 83 м (см. рис. 4.12). Так, для соотношения $C_2H_6/H_2O = 1,5$ увеличение давления с 0,22 МПа до 0,295 МПа при прочих равных условиях может привести к увеличению выходной доли этилена в пирогазе с 28,65 до 31,65 % об.

Для более подробного исследования влияния давления реагирующей смеси на состав пирогаза на выходе из змеевика был произведен расчет концентрации этилена для следующих условий на входе:

$$\begin{aligned} G &= 0.825 \text{ кг/с}, C_2H_6/H_2O = 1; \\ G &= 0.825 \text{ кг/с}, C_2H_6/H_2O = 1,5; \\ G &= 0.825 \text{ кг/с}, C_2H_6/H_2O = 1,72; \\ G &= 0.825 \text{ кг/с}, C_2H_6/H_2O = 2. \end{aligned}$$

Согласно результатам проведенных расчетов (рис. 4.13) выход этилена пропорционально зависит от давления смеси на входе, при этом такая тенденция характерна для различных соотношений «этан–пар». Как следует из приведенных данных, картина процессов в змеевике печи пиролиза качественно и количественно совпадает с результатами эксперимента. С целью отыскания максимально возможной концентрации этилена, при условии, что пиролиз этана осуществляется в принятом на практике диапазоне изменения технологических параметров: $0,2 \text{ МПа} \leq P_{\text{вх}} \leq 0,3 \text{ МПа}$, $1 \leq C_2H_6/H_2O \leq 2$, были проведены соответствующие расчеты (табл. 4.1, рис. 4.14).

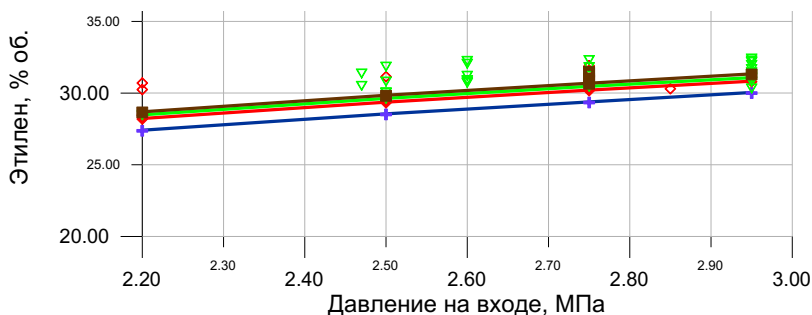


Рис. 4.13. Выход этилена в зависимости от давления смеси на входе:

- ✚ — расчет при $C_2H_6/H_2O = 1$; ✠ — расчет при $C_2H_6/H_2O = 1,5$;
- ▼ — расчет при $C_2H_6/H_2O = 1,72$; ■ — расчет $C_2H_6/H_2O = 2$;
- ◊ — эксперимент ($G = 0,825 \text{ кг/с}$, $C_2H_6/H_2O = 1,5$); ▼ — эксперимент ($G = 0,750\text{--}0,880 \text{ кг/с}$, $C_2H_6/H_2O = 1,5$); ■ — эксперимент ($G = 0,825 \text{ кг/с}$, $C_2H_6/H_2O = 1,5$)



Таблица 4.1

Концентрация этилена

Параметры		Максимальная концентрация этилена, % об.		
P _{вх} , МПа	Соотношение C ₂ H ₆ /H ₂ O	C ₂ H ₆ /H ₂ O = 1	C ₂ H ₆ /H ₂ O = 1,5	C ₂ H ₆ /H ₂ O = 2
0,2		29,81	31,04	31,72
0,25		30,97	32,2	32,9
0,275		31,43	32,69	33,36
0,295		31,8	33,04	33,71

Результаты расчетов, представленные в табл. 4.1 и на рис. 4.14, подтверждают предположения, сформулированные во 2 главе, о том, что повышение давления смеси на входе в реактор влечет за собой увеличение содержания этилена в пирогазе на выходе из змеевика.

Согласно расчету, для соотношения C₂H₆/H₂O = 1, максимальный выход этилена изменяется с 29,81 до 31,8 % об. при увеличении давления 0,2 МПа до 0,295 МПа, а для соотношения C₂H₆/H₂O = 2 аналогичное изменение давления приводит к увеличению этилена от 31,72 до 33,71 % об. При этом, длина змеевика, соответствующая максимальному выходу этилена для каждой группы входных параметров тем меньше, чем выше давление смеси на входе (рис. 4.15, табл. 4.2).

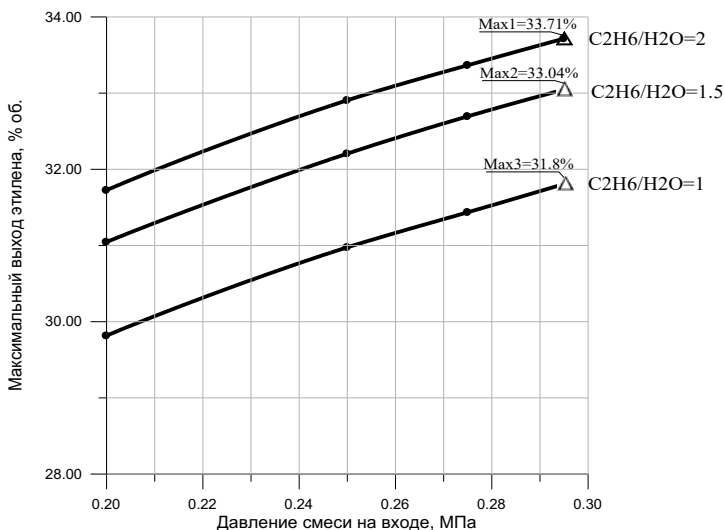


Рис. 4.14. Влияние давления на выход максимальной концентрации этилена: точки – расчет, линии – аппроксимация



Согласно данным табл. 4.2 и рис. 4.15, длина, соответствующая максимальному выходу этилена при повышении давления от 0,22 до 0,295 МПа, приводит к уменьшению конечной длины змеевика. Так, для соотношения $C_2H_6/H_2O = 1$ указанное увеличение давление приводит к росту этилена на 2 % об., как было указано выше, и при этом длина змеевика сокращается на 28 м.

Аналогичные расчеты были проведены для соотношений $C_2H_6/H_2O = 1,5$ и $C_2H_6/H_2O = 2$. Результаты приведены в табл. 4.2 и на рис. 4.15.

Таблица 4.2

Длина змеевиков			
Параметры		Длина, соответствующая максимальной концентрации этилена, м	
Соотношение C_2H_6/H_2O	$P_{вх}, \text{ МПа}$	$C_2H_6/H_2O = 1$	$C_2H_6/H_2O = 1,5$
		$C_2H_6/H_2O = 2$	
0,2		138,6	144,8
0,25		120,8	127,5
0,275		117	120,6
0,295		114	119,5

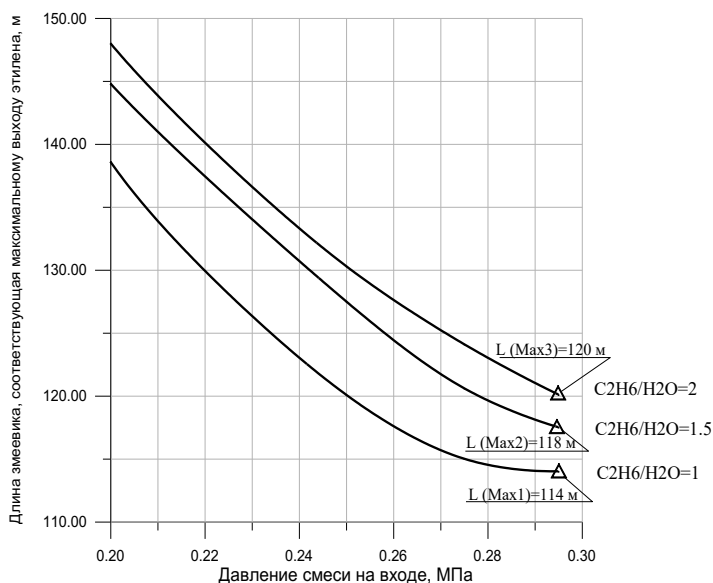


Рис. 4.15. Влияние давления на длину змеевика, соответствующую максимальному выходу концентрации этилена: точки – расчет, линия – аппроксимация



Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

– Изменение выхода этилена зависит от изменения давления реагирующей смеси на входе.

– Увеличение давления смеси на входе в реакционную зону ведет к росту концентрации этилена в пирогазе. С повышением давления на 1 атмосферу выход этилена увеличивается в 1,043 раза, что соответствует 1,3 % об., при неизменных габаритных параметрах печи, и в 1,06 раза (1,9 % об.) при уменьшении длины змеевика на 6 м. Последнее позволяет сократить расходы на поддержание теплового режима в ректоре на 5 %.

4.3. Влияние соотношения «сырье–пар» на концентрацию этилена в пирогазе

Аналогичные исследования проведены для оценки влияния соотношения «сырье–пар» на выход этилена в результате пиролиза этана.

На рис. 4.16 представлена оценка влияния добавления водяного пара на выход этилена, при пиролизе этана в трубчатой печи действующей установки. Расчет проводился для давления на входе $P_{\text{вх}} = 0,275$ Мпа, расхода смеси $G = 0,825$ кг/с и соотношения «сырье–пар» 1; 1,5; 1,72; 2.

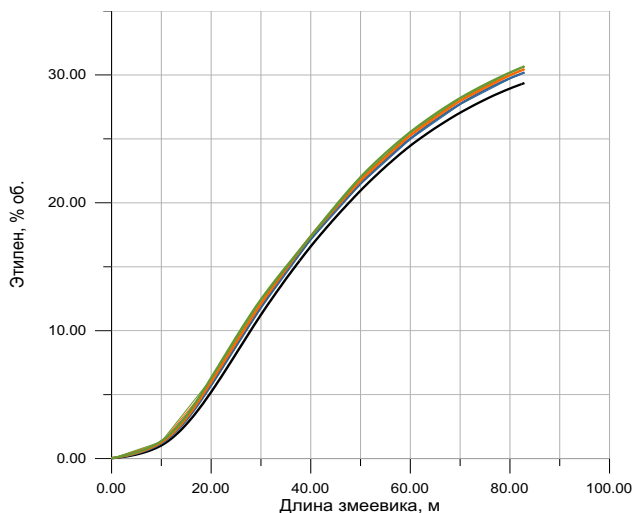


Рис. 4.16. Концентрация этилена в функции длины змеевика
Для различных соотношений «сырье–пар»: — расчет
при $C_2H_6/H_2O = 1$; — расчет при $C_2H_6/H_2O = 1,5$;
— расчет при $C_2H_6/H_2O = 1,72$;
— расчет при $C_2H_6/H_2O = 1,95$



Впрыскивание водяного пара в процессе пиролиза этана, как отмечалось в гл. 3, является одним из определяющих факторов в формировании продуктов пиролиза. Согласно работам [80, 96, 100, 107], присутствие водяного пара повышает селективность по олефинам и снижает образование кокса в змеевике.

Согласно результатам расчетов, для змеевика текущей длины 83 м увеличение соотношения C_2H_6/H_2O от 1 до 2 приводит к росту этилена с 29,34 до 30,45 % об. Связано это с тем, что большая доля паровой составляющей в исходной смеси ограничивает конечный выход этилена, поскольку при неизменном расходе уменьшается подача этана в реакционную зону.

Результат сопоставления расчетных значений с экспериментом для следующих условий на входе: давление $P_{вх} = 0,275$ МПа, расход смеси $G = 0,825$ кг/с, соотношение «сырье–пар» 1,5 представлен на рис. 4.17.

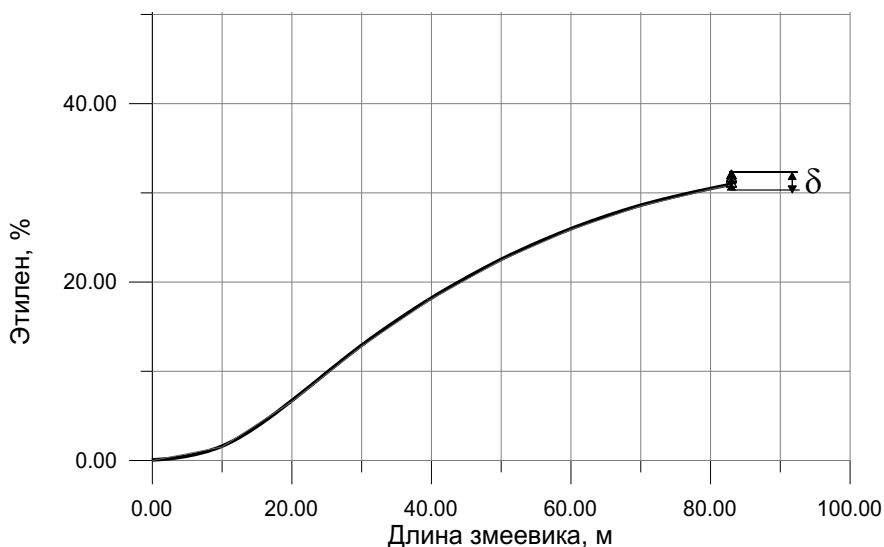


Рис. 4.17. Зависимость выхода этилена от длины змеевика:
 линия – расчет ($P = 0,275$ МПа, $G = 0,825$ кг/с, $C_2H_6/H_2O = 1,5$);
 ▲ – эксперимент ($P = 0,275$ МПа, $G = 0,840–0,860$ кг/с, $C_2H_6/H_2O = 1,5$);
 δ – интервал допустимых значений [30,697...32,146] (%)
 (с вероятностью $P = 0,95$); $\sigma_{ср}$ – отклонение расчетной
 концентрации этилена соответствующей конечной длине
 змеевика от среднего составила 1,75 %



Расчетная концентрация этилена на выходе из печи находится в интервале [30,697...32,146] % об. допустимых экспериментальных значений, отклонение от среднего составило 1,75 %. Результаты справедливы для расхода смеси $G = 0,825$ кг/с, $P = 0,275$ МПа.

На рис. 4.18 приведены результаты исследования влияния соотношения «сырье–пар» для различных давлений смеси на входе.



Рис. 4.18. Выход этилена в зависимости от давления смеси на входе:

- расчет ($P = 0,22$ МПа, $G = 0,825$ кг/с);
- расчет ($P = 0,25$ МПа, $G = 0,825$ кг/с);
- расчет ($P = 0,275$ МПа, $G = 0,825$ кг/с);
- расчет ($P = 0,295$ МПа, $G = 0,825$ кг/с);
- — эксперимент ($P = 0,22$ МПа, $G = 0,680–0,700$ кг/с);
- △ — эксперимент ($P = 0,22$ МПа, $G = 0,794$ кг/с);
- ⊠ — эксперимент ($P = 0,22$ МПа, $G = 0,780–0,860$ кг/с);
- ✕ — эксперимент ($P = 0,22$ МПа, $G = 0,825–0,860$ кг/с);



С целью нахождения максимально возможной концентрации этилена для условий, соответствующих режимам ведения процесса пиролиза, применяемым на практике, был проведен расчет для параметров на входе: соотношение «этан–пар» $1 \leq C_2H_6/H_2O \leq 2$; давление смеси $0,2 \text{ МПа} \leq P_{\text{вх}} \leq 0,3 \text{ МПа}$; расход смеси $G = 2,97 \text{ т/ч}$; температура смеси $T_{\text{вх}} = 818 \text{ °K}$; профиль температуры в реакторе T_w базовый.

Результаты приведены в табл. 4.3. и на рис. 4.19.

Таблица 4.3

Концентрация этилена

Параметры		Максимальная концентрация этилена, % об.			
Соотношение C_2H_6/H_2O	$P_{\text{вх}}, \text{ МПа}$	$P_{\text{вх}} = 0,2$ МПа	$P_{\text{вх}} = 0,25$ МПа	$P_{\text{вх}} = 0,275$ МПа	$P_{\text{вх}} = 0,295$ МПа
1		29,81	30,97	31,43	31,8
1,5		31,04	32,2	32,69	33,04
2		31,72	32,9	33,36	33,71

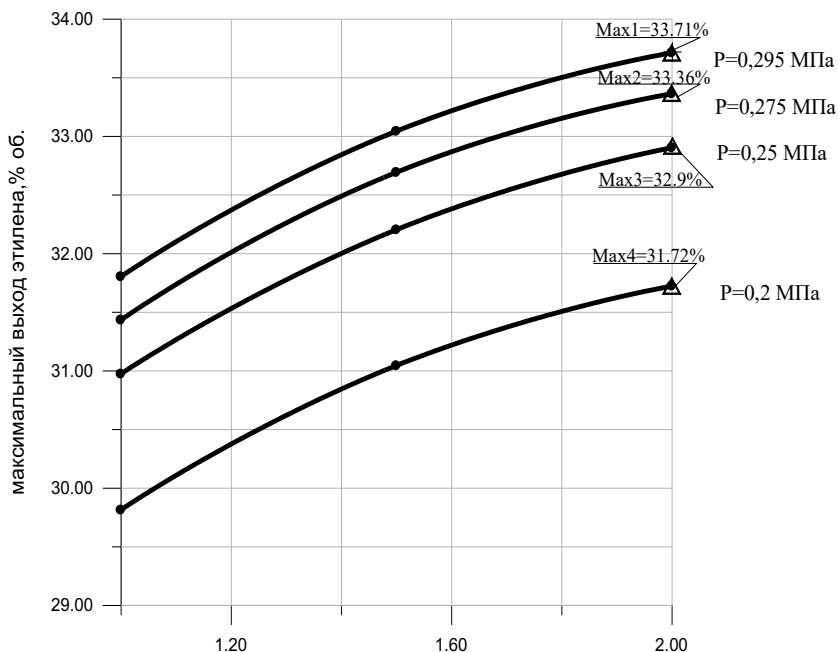


Рис. 4.19. Влияние соотношение «сырье–пар» на выход максимальной концентрации этилен: точки – расчет; линии – аппроксимация



Также были найдены длины змеевика, соответствующими максимальному выходу этилена при каждом из рассмотренных условий (табл. 4.4, рис. 4.20)

Таблица 4.4

Длина змеевика				
Параметры	Длина, соответствующая максимальной концентрации этилена, м			
$P_{вх}, \text{МПа}$ C_2H_6/H_2O	$P_{вх} = 0,2 \text{ МПа}$	$P_{вх} = 0,25 \text{ МПа}$	$P_{вх} = 0,275 \text{ МПа}$	$P_{вх} = 0,295 \text{ МПа}$
1	138,6	120,8	117	114
1,5	144,8	127,5	120,6	119,5
2	148	130,	124,1	120,1

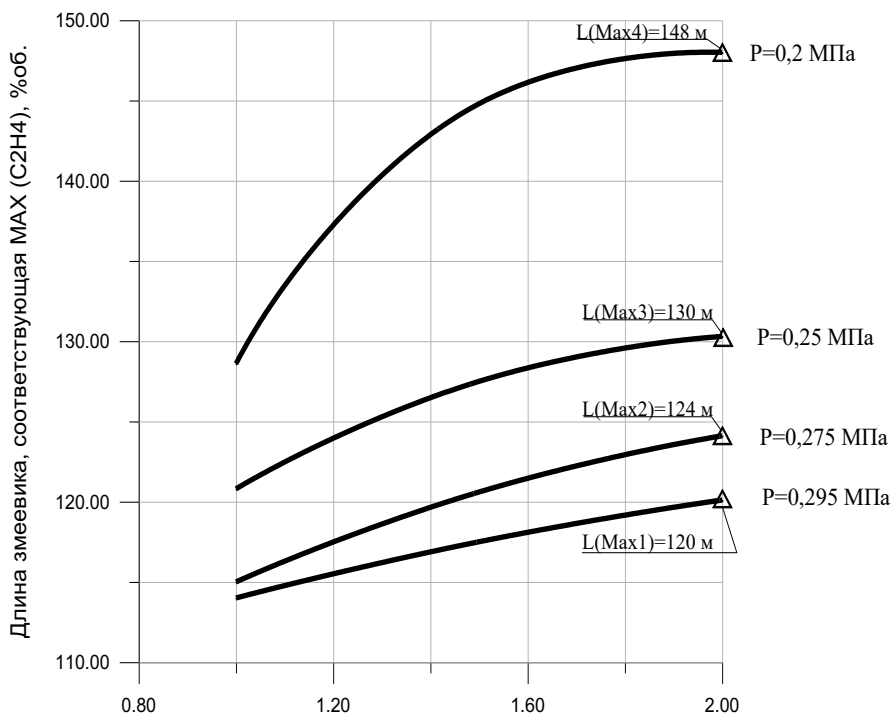


Рис. 4.20. Влияние соотношение «сырье-пар» на длину змеевика, соответствующую максимальному выходу этилена: точки – расчет; линии – аппроксимация



С целью совместной оценки влияния давления смеси на входе в змеевик, а также содержания компонентов в исходной смеси на формирование этилена, по результатам проведенных расчетов был построен трехмерный график, представленный на рис. 4.21. Области, имеющие преимущественно красный оттенок, соответствуют более высокой концентрации этилена на выходе. Это наблюдается при проведении пиролиза в условиях, когда на вход в реактор исходная смесь подается с большим содержанием этана и большим давлением. С изменением долей компонентов исходной смеси в сторону уменьшения содержания в ней этана, а также понижение давление на входе приводит к более низкому выходу этилена. Эти области окрашены в синий цвет.

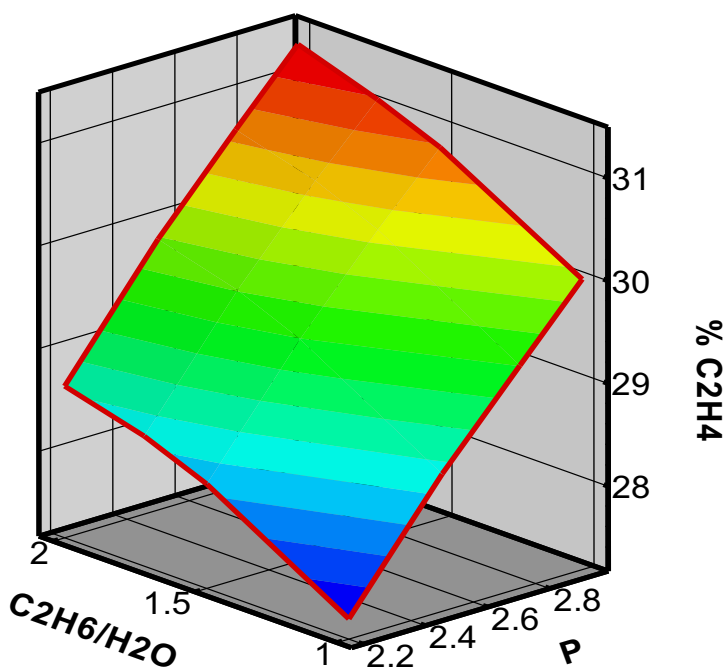


Рис. 4.21. Влияние соотношения «этан–пар» и давления смеси на входе на концентрацию этилена на выходе из змеевика

Анализ полученных результатов расчетов позволяют сделать следующие выводы:

– с изменением доли пара в смеси «этан–пар» изменяется конечная концентрация,



– соотношение компонент C_2H_6/H_2O в диапазоне от 1 до 2 приводит к росту выхода этилена до 6 %. При этом длина змеевика увеличивается до 20 м, что приводит к повышению затрат на обогрев на 14 %.

4.4. Влияние температурного режима в печи пиролиза на концентрацию этилена в пирогазе

Температурный режим, при котором протекает процесс пиролиза оказывает наиболее существенное влияние на формирование продуктов пиролиза этана. Рост энергии активации некоторых реакций термического разложения этана является следствием повышения температуры в реакторе. Как правило, увеличение температуры сказывается на возрастании выхода этилена и водорода за счет более высокой конверсии этана (рис. 4.21–4.24).

Расчет был проведен для трех уровней теплового режима в печи пиролиза, соответствующих:

1. Базовому профилю температуры ($T_{w_баз}$).
2. Режиму, превышающему базовый на 100 °С ($T_{w_баз} + 100$ °С).
3. Режиму, ниже базового на 100 °С ($T_{w_баз} - 100$ °С).

Параметры на входе для каждого из трех случаев принимались следующими: давление смеси 0,295 МПа; соотношение «этан–пар» – 1,72; расход смеси 0,841 кг/с; температура смеси на входе 869 °С;

На рис. 4.21 изображены кривые формирования этилена по длине змеевика при трех различных температурных режимах. Обращает на себя внимание тот факт, что повышение температуры на 100 °С относительно базового не приводит к росту выхода целевого продукта, а наоборот, максимальная концентрация этилена изменяется с 33,22 % до 32,1 %. Однако, формирование этилена, в последнем случае, происходит значительно быстрее, и наибольшая концентрация его достигается уже на 78 м змеевика, в то время как при базовом режиме это происходит на 124 м.

Аналогичная картина наблюдается при уменьшении теплового режима относительно базового. Здесь максимально возможная концентрация этилена составляет 34,72 %, однако выход ее приходится на 288 м змеевика. Трехмерная графическая интерпретация расчетов представлена на рис. 4.22.



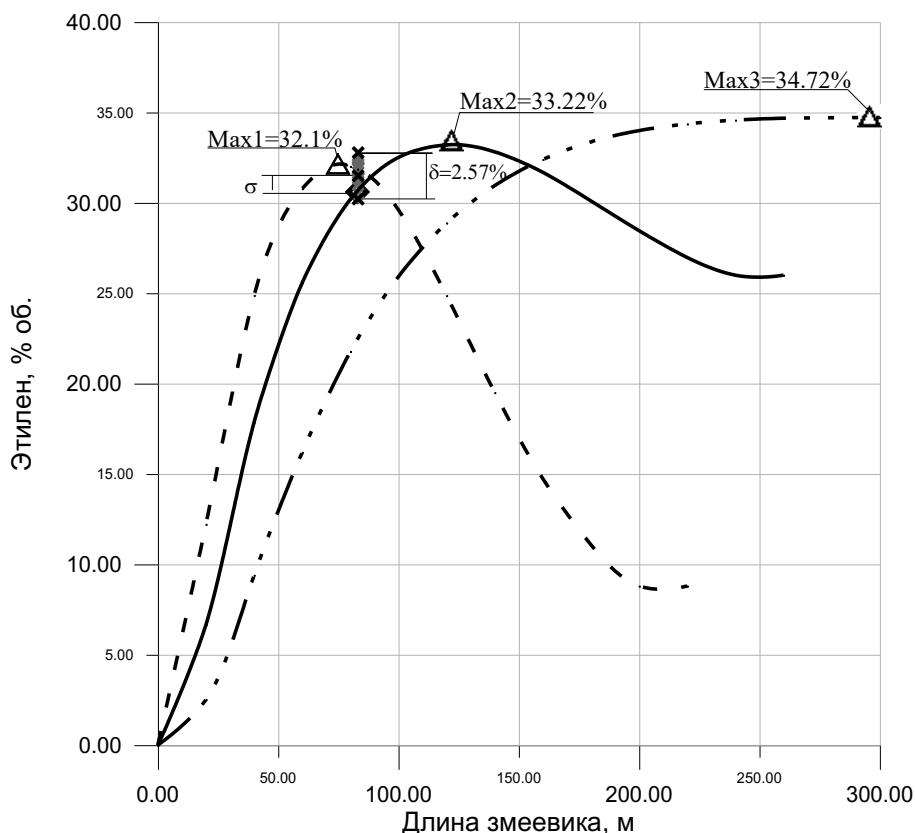


Рис. 4.21. Влияние температурного режима в печи пиролиза на концентрацию этилена по длине змеевика: — — — $T_{w_баз}$ базовый температурный режим, полученный экспериментальным путем (см. гл. 3); - - - $T_{w_баз} + 100^\circ\text{C}$ — температурный режим, превышающий базовый на 100°C ; - . . - $T_{w_баз} - 100^\circ\text{C}$ — температурный режим ниже базового на 100°C ; Δ — точки максимума выхода этилена; \diamond — эксперимент; \times — нижняя и верхняя границы интервала допустимых экспериментальных значений, величина среднего значения; \bullet — расчет — концентрация, соответствующая 83 м змеевика; δ — интервал допустимых значений $[30,25 \dots 32,81]$ (%) (с вероятностью 0,95); σ_{cp} — отклонение расчетной концентрации этилена, соответствующей конечной длине змеевика от среднего, составило 0,53 %



Таким образом, очевидно, что интенсификация нагрева в реакторе не позволяет получить более высокий процент выхода целевого продукта, однако дает возможность существенно сократить габариты печи (рис. 4.23).

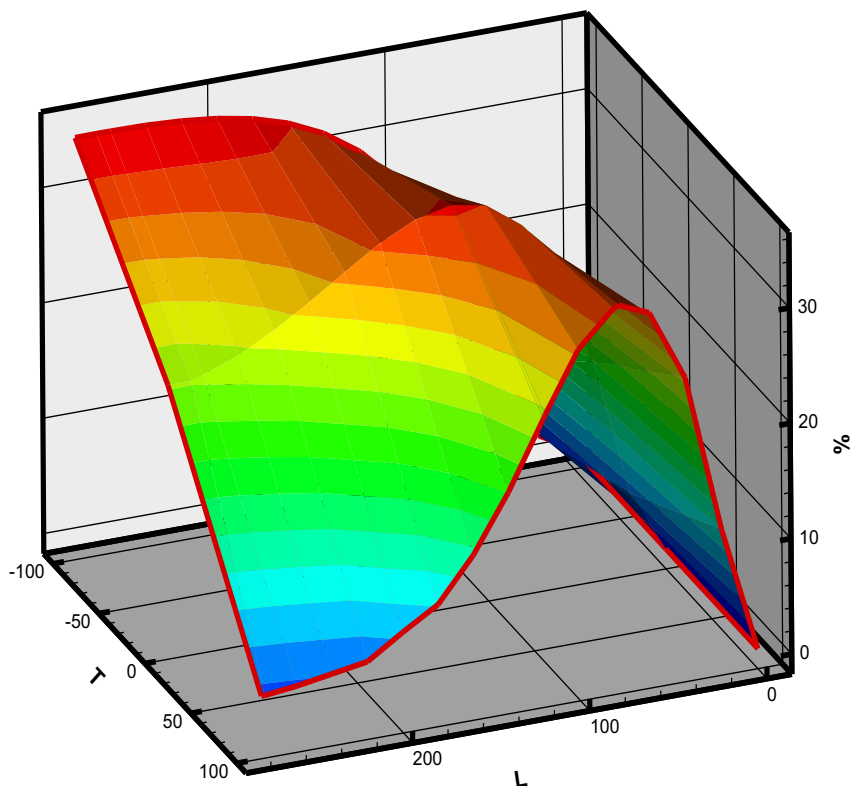


Рис. 4.22. Влияние температурного режима на концентрацию этилена для различных длин змеевика: L – длина змеевика, м; T – температурный режим (значения соответствуют отклонению от базового, $^{\circ}\text{C}$); % – концентрация этилена, % об.

Несмотря на то, что этилен является целевым продуктом пиролиза, наибольшую объемную долю в пирогазе занимает водород. В связи с этим были проведены расчеты по содержанию этого компонента для трех рассматриваемых тепловых режимов в змеевике (рис. 4.24). Очевидно, что изменение температуры ведет к изменению



выхода водорода. Так, для текущей длины змеевика, увеличение температурного режима на 100 °С относительно базового приводит к росту выходной концентрации водорода на 8,76 %, а уменьшение на 100 °С – к снижению на 11,96 %.

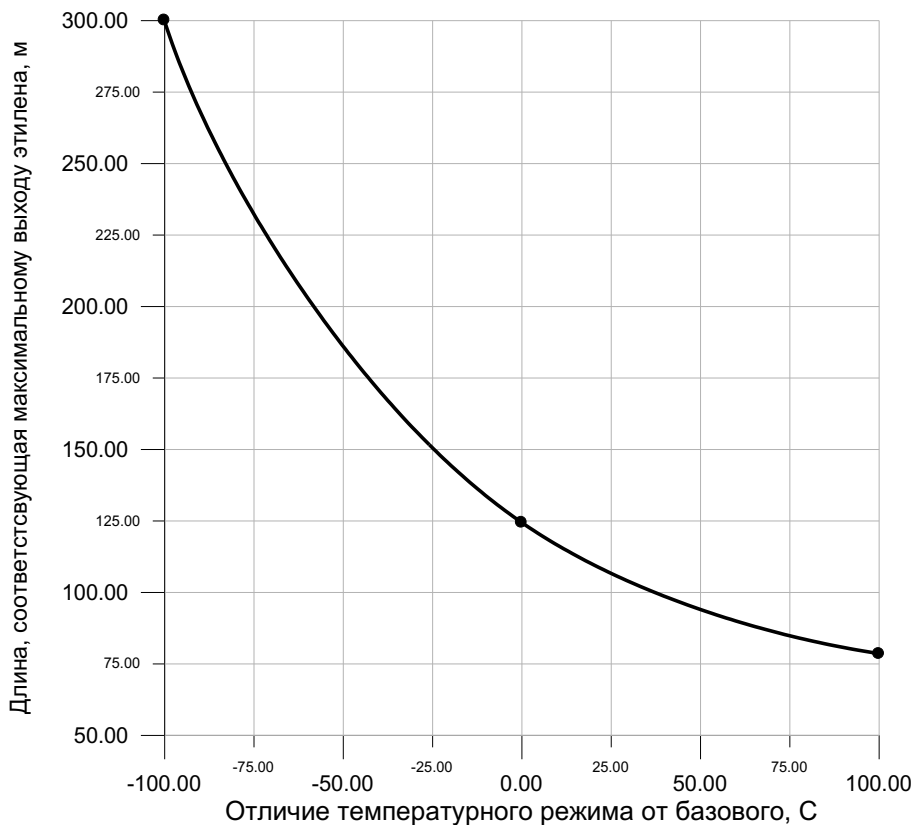


Рис. 4.23. Длина максимального выхода концентрации этилена в функции разности температур: точки – расчет, линии – аппроксимация.

Для оценки влияния профиля температуры на выход продуктов пиролиза, соответствующих текущей длине змеевика – 83 м, был проведен расчет выходных концентраций этилена и водорода для трех тепловых режимов (рис. 4.25).



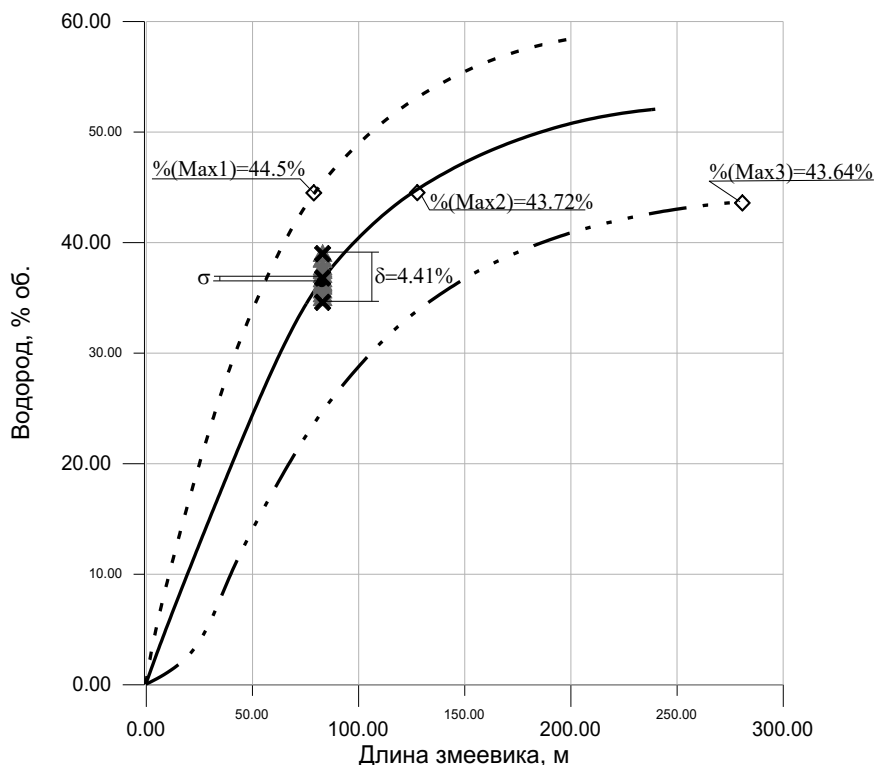


Рис. 4.24. Влияние температурного режима в печи пиролиза на концентрацию водорода по длине змеевика: — — — — — $T_{w_баз}$ — базовый температурный режим, полученный экспериментальным путем, описанным в гл. 3; — — — — — $T_{w_баз} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — температурный режим, превышающий базовый на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; — . . . — — $T_{w_баз} - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — температурный режим, ниже базового на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; \diamond — эксперимент; Δ — точки максимума выхода этилена; \times — нижняя и верхняя границы интервала допустимых экспериментальных значений, величина среднего значения; \bullet — расчет (концентрация, соответствующая 83 м змеевика); δ — интервал допустимых значений [34,61 ... 39,02] (%) (с вероятностью 0,95); σ — отклонение расчетной концентрации этилена, соответствующей конечной длине змеевика от среднего, составило 0,64 %



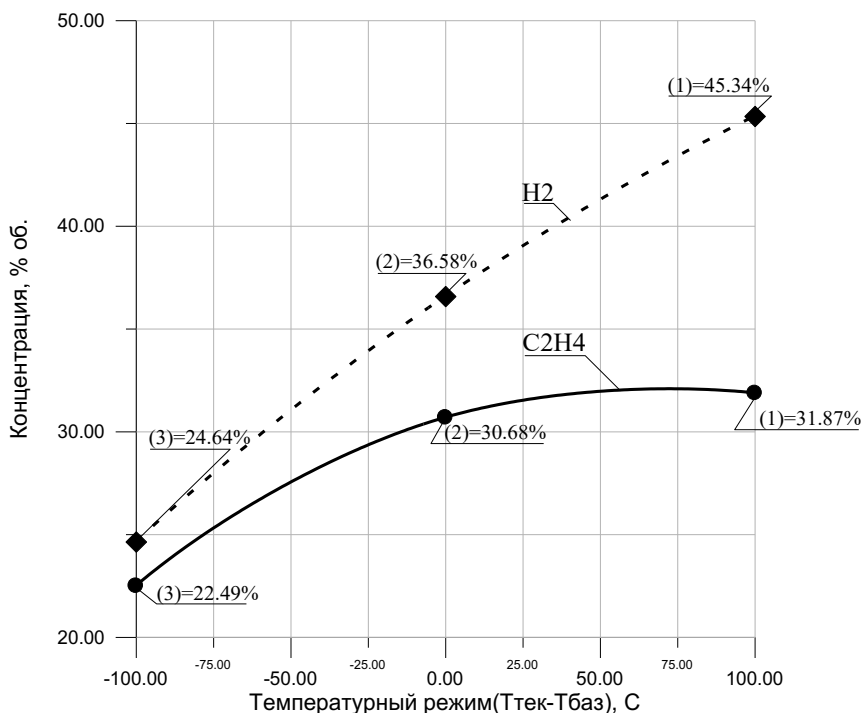


Рис. 4.25. Влияние температурного режима в змеевике на выход водорода и этилена: $L_{изм} = 83$ м; точки – расчет; линии – аппроксимация

Результаты расчета демонстрируют несколько иную картину зависимости выхода этилена от температурного режима печи в сравнении с аналогичной зависимостью максимальных выходных концентраций этого продукта (рис. 4.26). Наибольший выход этилена, как отмечалось выше, соответствует более низкому профилю температуры, однако это возможно при условии, что протяженность змеевика будет увеличена более, чем в три раза относительно ее текущей длины. В рамках поставленной задачи этот факт является нежелательным, так как предполагает конструктивное изменение промышленной печи пиролиза. Рассматривая задачу в условии, когда длина змеевика есть величина постоянная и равная 83 м, мы наблюдаем прямо пропорциональную зависимость выхода этилена от теплового режима в реакторе. В то же время аналогичная зависимость максимальной выходной концентрации этилена носит обратно пропорциональный характер.



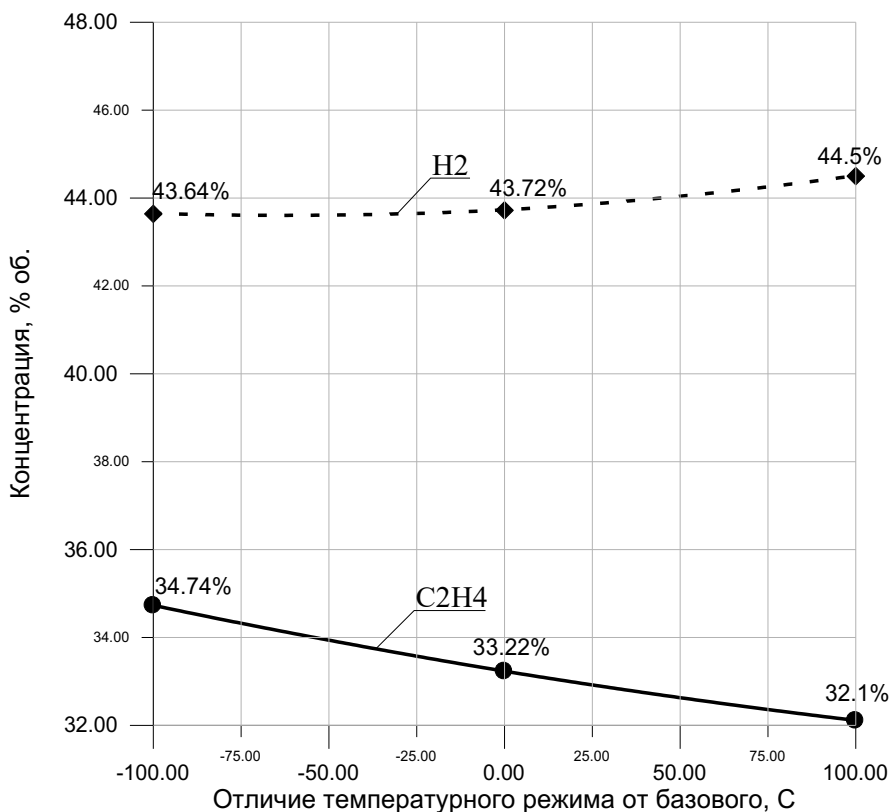


Рис. 4.26. Концентрация водорода и этилена в функции продольной координаты змеевика: точки – расчет; линии – аппроксимация

Влияние профиля температуры на формирование водорода также неоднозначно. Несмотря на то, что в каждом из рассматриваемых случаев наблюдается увеличение его доли среди других продуктов пиролиза, характер роста различный. Так, кривая зависимости выхода водорода на 83 м змеевика от теплового режима имеет более высокую степень крутизны, чем в случае формирования этого продукта на длинах, соответствующих максимальному выходу этилена для каждого из трех профилей температур.

Численная оценка стоимостных затрат и выхода этилена по трем уровням температуры приведена в табл. 4.5.



Таблица 4.5

Численная оценка стоимостных затрат и выхода этилена

Параметры	Выход этилена, % об / Расход топливного газа, кг/ч		
Температурный режим	$T_{w_баз} - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{w_баз}$	$T_{w_баз} + 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
Длина змеевика			
Текущая длина змеевика = 83 м	22,49 / 221	30,68 / 243	31,87 / 265
Длина, соответствующая максимальному выходу этилена	34,74 / 765	33,22 / 365	32,1 / 249

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

- расчеты отразили ранее изложенные предположения о влиянии температуры на состав пирогаза;

- увеличение температуры в реакторе на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведет к росту концентрации этилена в 1,05 раза, что соответствует 1,42 % об. При этом длина змеевика сократится относительно текущей на 5 м, а потребление топливного газа на поддержание теплового режима практически не изменится.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложность физического моделирования процесса пиролиза в лабораторных условиях и отсутствие возможности проведения активного эксперимента на промышленных установках, оставляет для исследователей единственный путь по изучению процесса пиролиза углеводородного сырья – математическое моделирование.

Перед авторами стояла практическая цель – оценить потенциальную эффективность печи пиролиза этана действующей установки посредством оценки оптимальных параметров ее работы. Полученная и используемая математическая модель удовлетворительно описывает процессы, происходящие в промышленной печи пиролиза.

Анализ расчета состава продуктов выявил основные химические реакции, определяющие процесс пиролиза и наиболее существенно влияющие на конечный результат. Выход максимального значения концентрации этилена наблюдается с ростом отношения «этан–пар» и с увеличением давления смеси на входе. В первом случае для достижения максимальной концентрации этилена неизбежно увеличение длины змеевика, в то время как при повышении входного давления смеси более высокая доля этилена соответствует змеевику меньшей протяженности. Последнее, в свою очередь, приводит к сокращению затрат на обогрев печи. Рост температуры позволяет снизить габариты печи пиролиза, при этом существует максимальный выход этилена, превышающий текущее значение более чем на 1 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Программа расчета химической неравновесности реагирующей смеси / В. Е. Алемасов [и др.]. – JAG САПР. СИБ. С.: Госфонд алгоритмов и программ, 1989. – Вып. 47.
2. Анализ и обобщение по работе действующих этиленовых производств за 1998 г. / Технический отчет ОАО «ВНИИОС», 1999. – 20 с.
3. Арбатов, А. А. Минерально-сырьевая база страны // А. А. Арбатов. – Экономист, 2000. – № 2. – С.15.
4. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
5. Производство низших олефинов: сб. науч. тр. / под ред. В. В. Бабаш [и др.]. – НИИСС, 1974. – С. 78–83.
6. Бабаш, С. Е. Тенденции развития технологии пиролиза углеводородного сырья / С. Е. Бабаш, Т. Н. Мухина. – М.: Химическая промышленность, 1997. – 332 с.
7. Бабаш, С. Е. Возможные направления развития технологии и конструктивного оформления процесса пиролиза углеводородного сырья / С. Е. Бабаш, Т. Н. Мухина. – М.: Нефтехимия, 1998. С. 3–6.
8. Бахшиян, Ц. А. Трубчатые печи с излучающими стенками топki / Ц. А. Бахшиян. – М.: ГОСИНТИ, 1960. – 196 с.
9. Трубчатые печи / Ц. А. Бахшиян [и др.]. – М.: Химия. 1969. – С. 11–105.
10. Бенсон, С. Термохимическая кинетика / С. Бенсон. – М.: Мир, 1971. – 306 с.
11. Бояринов, А. И. Методы оптимизации в химической технологии / А. И. Бояринов, В. В. Кафаров. – М.: Химия, 1975. – 576 с.
12. Брагинский, О. Б. Концепция структурной перестройки сырьевой базы нефтехимической промышленности: теория и практические расчеты / О. Б. Брагинский, А. В. Кузовкин, // Нефть, Газ и Бизнес. – 2004. – № 6. – С. 21–28.
13. Брагинский, О. Б. Модели развития сырьевой базы нефтехимической промышленности / О. Б. Брагинский, А. В. Кузовкин. – М.: Химия и Бизнес, 2004. – № 3. – С. 11–14.
14. Бухаркин, А. К. Каталитический пиролиз керосиновой фракции в присутствии иницирующих добавок / А. К. Бухаркин. // Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 3. – С. 10–16.
15. Бухаркин, А. К. Современные аспекты каталитического пиролиза углеводородов / А. К. Бухаркин, Б. П. Туманян // Наука технология углеводородов. – 1999. – № 6. – С. 11–21.

16. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергоустановках / В. Е. Алемасов [и др]. – М.: Наука, 1989. – 256 с.
17. Везирова, Н. Р. Развитие технологии получения бензина из прямогонной бензиновой фракции / Н. Р. Везирова, Р. Р. Везиров. – Нефтепереработка и нефтехимия, 2000. – № 1. – С. 19–22.
18. Вестник химической промышленности, ежеквартальное обозрение. – М.: ОАО НИИТЭХИМ, 2006. – Вып. 1. – С. 37.
19. Гайле, А. А. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок: справочник / А. А. Гайле, В. Е. Сомов, О. М. Варшавский. – СПб.: Химиздат, 2000. – С. 7.
20. Глобальные мощности по производству этилена выросли в 2005 году на 4 % // Нефтехимический комплекс России. – 2006. – № 5. – С. 29–36.
21. Гориславец, С. П. Пиролиз углеводородного сырья / С. П. Гориславец. – К.: Наукова думка, 1977. – 20 с.
22. Гориславец, С. П. Химическая технология / С. П. Гориславец, В. М. Дмитриев, Н. М. Долгополов. – К.: Химическая технология, 1974. – № 2. – С. 45–49.
23. Гориславец, С. П. Химическая технология / С. П. Гориславец, В. М. Дмитриев, Н. М. Долгополов. – К.: Химическая технология, 1980. – № 2. – С. 45–47.
24. Динамика производства бензина прямогонного на НПЗ России и ОАО «Газпром» за 2004 год: состояние российского и мирового рынков нефти, продуктов нефтепереработки, нефтехимии и химии. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2005. – № 1. – С. 8–9.
25. Дмитриев, В. И. Простая кинетика / В. И. Дмитриев. – Новосибирск: Наука, 1982. С. – 381 с.
26. Анализ развития рынка и производства синтетического каучука в 2000–2005 гг.: матер. междунар. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии–2006». – М., 2006.
27. Жагфаров, Ф. Г. Новые катализаторы процесса пиролиза углеводородов / Ф. Г. Жагфаров, Н. А. Григорьева, А. Л. Лапидус // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 2. – С. 41–43.
28. Жоров, Ю. М. Влияние природы разбавления на пиролиз углеводородов / Ю. М. Жоров, И. И. Васильева, Г. М. Панченков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1976. – № 8. – С. 29.
29. Закгейм, А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А. Ю. Закгейм. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
30. Зеппенфельд, Р. Проекты модернизации установок пиролиза: проблемы и технологии / Р. Зеппенфельд, Р. Валзл // Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. – 2002. – № 9. – С. 22–31.

31. Идельчик, И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям // под ред. М. О. Штейнберга – М.: Машиностроение, 1992. – 672 с.
32. Исмагилов, Р. Г. // Изв. вузов. Сер. «Нефть и газ». – 1958. – № 12. – С. 2–4.
33. Источники дешевого пропилена. – М.: Химия и бизнес, 2004. – № 1. – С. 16–17.
34. Кабалинский, Д. Д. Химия и нефтехимия / Д. Д. Кабалинский. – М.: Эксперт, 2004. – № 37. – С. 146–148.
35. Камзолов, В. Н. Расчет неравновесных течений в соплах / В. Н. Камзолов, У. Г. Пирумов. – М.: Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1966. – № 6. – С. 25–33.
36. Капустин, В. М. Проблемы повышения качества российских бензинов / В. М. Капустин // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 2. – С. 13–14.
37. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2005. – 750 с.
38. Кафаров, В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В. В. Кафаров. – М.: Химия, 1971. – 496 с.
39. Кирюшин, В. П. Модернизация и замена печей на установке пиролиза / В. П. Кирюшин // Химия и технология топлив и масел, 1996. – № 5. – С. 26.
40. Новые катализаторы пиролиза на основе хлорида бария / С. В. Колесов [и др.]. – М.: Химическая промышленность, 2002. – № 7. – С. 18–21.
41. Кондратьев, В. Н. Кинетика и механизм газофазных реакций / В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. – М.: Наука, 1974. – 512 с.
42. Кондратьев, В. Н. Константы скоростей газофазных реакций / В. Н. Кондратьев. – М.: Наука, 1974. – 512 с.
43. Кондратьев, В. Н. Определение констант скоростей газофазных реакций / В. Н. Кондратьев. – М.: Наука, 1971. – 96 с.
44. Кондратьев, В. Н. Термические бимолекулярные реакции в газах // В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, А. И. Резников. – М.: Наука, 1976. – 192 с.
45. Концепция развития химической и нефтехимической промышленности на период до 2010 г. // Пластикс. – 2003. – № 7–8. – С. 73–79.
46. Костокрыз, П. В. Химическая технология / П. В. Костокрыз [и др.] // Химическая технология. – 1971. – № 2. – С. 57–60.
47. Горение и течение в агрегатах энергоустановок: моделирование, энергетика, экология / В. Г. Крюков [и др.]. – М.: Янус-К, 1997. – 304 с.
48. Кузьминский, А. А. Перспективы мировой химической промышленности. Европа и Азиатско-Тихоокеанский регион / А. А. Кузьминский // Европейский хим. журн. – 2006. – № 2. – С. 22–29.

49. Кузнецова, Т. Н. Сравнительные характеристики мирового и российского рынка этилена / Т. Н. Кузнецова // Нефтехимический комплекс России. – 2006. – № 8. – С. 32–34.
50. Лагате, А. Технология пиролиза Technip-Coflexip на российском рынке Текст / А. Лагате, Ж. П. Ложье, В. Паранюшкин // Матер. IV Междунар. конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002». – Нижнекамск. – 2002. – С. 209–211.
51. Липкин, Г. Рост потребления пропилена и расширение производства этилена / Г. Липкин // Нефтегазовые технологии: июль–август. – 2004. – № 4. – С. 36.
52. Магарил, Р. З. Химия и технология топлив и масел / Р. З. Магарил // Химия и технология топлив и масел. – 1976. – № 6.
53. Мазгаров, А. М. Заседание Совета Российского Союза химиков / А. М. Мазгаров // Химия и рынок. – 2001. – № 1–2. – С. 11.
54. Макдональд, Б. А. Эволюция технологии пиролиза углеводородного сырья / Б. А. Макдональд // Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. – 1998. – № 3–4. – С. 24–27.
55. Масальский, К. Е. Типы и конструктивные схемы печей для пиролиза жидких фракций и газового бензина, применяемые при проектировании пиролизных установок / К. Е. Масальский, Г. Н. Бичуцкий. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1966. – 20 с.
56. Дрегалин, А. Ф. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергоустановках / А. Ф. Дрегалин, И. А. Зенуков, В. Г. Крюков. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985. – 264 с.
57. Мейтис, Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис. – М.: Мир, 1984. – 484 с.
58. Меньщиков, В. А. Производство низших олефинов / В. А. Меньщиков, Ю. Г. Фалькович, А.Л. Апельбаум // Сб. тр. НИИСС. – 1974. – Вып. № 5. – С. 68–77.
59. Мухина, Т. Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1965. – № 3.
60. Мухина, Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
61. На мировом рынке этилена / Химия и бизнес, 2004. – № 1. – С. 42–43.
62. На российском рынке органических химикатов / Химический комплекс России, 2004. – № 8. – С. 10–18.
63. Новый процесс каталитического процесса нефти компании LG Petrochemical // Переработка нефти и нефтехимии за рубежом. – 2002. – № 10. – С. 29–30.
64. Обзор рынков нефтехимических продуктов. Производство этилена в мире растет / Нефтехимический комплекс России. – 2005. – № 4. – С. 20–22.

65. Объем добычи и переработки нефти, производство основных нефтепродуктов за 2004 г. // Состояние российского и мирового рынков нефти, продуктов нефтепереработки. – 2005. – № 2. – С. 3.

66. Очередное оживление глобальной нефтехимической промышленности // Нефтегазовые технологии. – 2004. – № 6. – С. 54–55.

67. Печь пиролиза компании «Selas-Linde GmbH»: презентация компании «Selas-Linde GmbH» на ОАО «Нижнекамскнефтехим». – 2005. – 70 с.

68. Печь пиролиза компании «Stone & Webster Limited» / Презентация компании «Stone & Webster Limited» на ОАО «Нижнекамскнефтехим». – 2004. – 66 с.

69. Прогресс в области производства пропилена / Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. – 2004. – № 7. – С. 21–25.

70. Производство этилена 4 очереди: технологический регламент / АО «Оргсинтез». – Казань, 1986. – 386 с.

71. Родных, Ю. В. Химическая промышленность / Ю. В. Родных // Химическая промышленность. – 1973. – № 3. – С. 21–24.

72. Родных, Ю. В. Экономика, организация и управление в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. / Ю. В. Родных // Состояние российского и мирового рынков нефти, продуктов нефтепереработки. – 1973. – № 1. – С. 1–4.

73. Рост мирового рынка этилена // Состояние российского и мирового рынков нефти, продуктов нефтепереработки. – 2004. – № 7. – С. 29.

74. Свенсон, А. Б. Перспективы развития нефтехимической промышленности мира в 2003–2010 гг. / А. Б. Свенсон // Нефтегазовые технологии, ноябрь–декабрь. – 2003. – № 6. – С. 63–64.

75. Свинухов, А. Г. Высокоскоростные процессы пиролиза и гидропиролиза нефтяного сырья: тематический обзор / А. Г. Свинухов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 36 с.

76. Семенов, Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 350 с.

77. Столяр, Г. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1973. – № 11. – С. 28–30.

78. Состояние использования нефтегазовой минерально-сырьевой базы России / Е. С. Сыромятников [и др.] // Нефть, газ и бизнес. – 2002. – № 3. – С. 36–40.

79. Тменов, Д. Н. Интенсификация процессов пиролиза / Д. Н. Тменов, С. П. Гориславец. – К.: Техника, 1978. – 192 с.

80. Тучинский, М. Р. Математическое моделирование и оптимизация пиролизных установок / М. Р. Тучинский, Ю. В. Родных. – М.: Химия, 1979. – 168 с.

81. Тучинский, М. Р. Обзорная информация «Автоматизированные системы управления пиролизными установками» / М. Р. Тучинский, М. Р. Родных. – М.: ЦНИИТЭхим, 1975. – 56 с.

82. Федоров, В. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. – № 3. – С. 1–7.

83. Функ, Дж. Л. Экономический анализ оптимизации работы этиленовых установок / Дж. Л. Функ, С. С. Кания, Р. Д. Теруне // Нефть, газ и нефтехимия. – 1984. – № 11. – С. 104–107.

84. Фурер, С. М. Исследование и разработка технологии высокотемпературного пиролиза нефтяных фракций: дис. ... канд. техн. наук / С. М. Фурер. – М., 1978. – 132 с.

85. Хуанг, У. Улучшение эксплуатационных показателей установки пиролиза бензина / У. Хуанг // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1980. – № 2. – С. 88–93.

86. Низкотемпературный каталитический пиролиз углеводородов / М. А. Цадкин [и др.]. – Изв. вузов. «Химия и химическая технология». – 1987. – Т. 30. – № 7. – С. 84–88.

87. Черный, И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза / И. Р. Черный. – М.: Химия, 1973. – 263 с.

88. Черный, Ю. И. Оптимизация структуры сырья пиролиза в комплексных схемах переработки нефти / Ю. И. Черный, Т. Л. Черный // Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим. Сер. «Нефтехимия и сланцепереработка». – 1981. – С. 10.

89. Черный, И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза / И. Р. Черный. – М.: Химия, 1973. – 263 с.

90. Черных, С. П. Каталитический пиролиз нефтяных фракций / С. П. Черных, С. В. Адельсон, Т. Н. Мухина // Химическая промышленность. – 1993. – № 5. – С. 9–12.

91. Черных, С. П. Наука – промышленности / С. П. Черных // Химическая промышленность. – 1993. – № 5. – С. 6–7.

92. Черных, С. П. Оценка эффективности работы печей пиролиза завода этилена ОАО «Нижекамскнефтехим» на различных видах углеводородного сырья: технический отчет / С. П. Черных, С. Е. Бабаш, Х. Х. Гильманов. – М., 2003. – 94 с.

93. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики. 4-е издание перераб. и доп. / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. школа, 1984. – 463 с.

94. European Chemical news, 1975. – V. 26. – № 669. – P. 25.

95. Advanced control and information systems'99. Hydrocarbon Processing, 1999. – № 9. – P. 129–132.
96. Albright, L. F. Pyrolysis: Theory and Industrial Practice. / L. F. Albright, B. F. Cryns, W. H. Corcoran. – New York: Academic Press, 1983.
97. Bolt, H. V. Increase propylene yields cost-effectively / H. V. Bolt, S. Glanz // Hydrocarbon processing. – 2002. – V. 81. – № 12. – P. 77–80.
98. Buffenoir, M. H. Large ethylene plants present unique design, construction challenges / M. H. Buffenoir, J. M. Aubry, X. Hurstel. – Oil and gas journal. – 2004. – V. 102. – № 3. – P. 60–65.
99. Dow увеличивает производство этилена на предприятии в Тернузене для обеспечения рыночного спроса // Oil and Gas Journal. – 2001. – P. 68–71.
100. Edwin, E. Dynamic optimization and production planning of thermal cracking operation / E. Edwin, J. Balchen. Chem. Eng. Science, 2001. – V. 56. – P. 989–997.
101. Mizuho, Hirato / J. Japan Petrol. Inst. – 1972. – V. 15. – № 10. – P. 818–824.
102. Nakamura, D. N. Global ethylene capacity grown slows to lowest level since mid-1980s / D. N. Nakamura // Oil and gas journal. – 2004. – V. 102. – № 12. – P. 48–64.
103. Oil and gas journal. – 1974. – V. 72. – № 32. – P. 63.
104. Prior, D. Ethylene plant closed-loop optimization / D. Prior, S. Lopez // Hydrocarbon Processing. – 2000. – № 6. – P. 81–83.
105. Stell J International survey of ethylene from steam crackers – 2003 // Oil and Gas Journal. – 2003. – № 3. – P. 47–53.
106. Sundaram K. M. / Chem. Eng. Sci. – 1977. – V. 32. – № 6. – P. 609–617.
107. Viana, C. Pyrolysis furnaces optimization – effect of dilution steam and hydrocarbon ratio / C. Viana, A. Kalid Ricardo // Second Mercosur Congress on Chemical Engineering. – 2006.
108. Zeppendelf, R. Steam cracker revamp projects – challenges and technologies / R. Zeppendelf, K. Walzl // Erdol-Erdgas-Kohle. – 2002.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПИРОЛИЗА	4
1.1. Назначение пиролиза	4
1.2. Оборудование процесса пиролиза	4
1.3. Параметры процесса пиролиза	12
1.3.1. Влияние температуры	13
1.3.2. Влияние времени пребывания	18
1.3.3. Влияние давления	20
1.3.4. Влияние соотношения «пар–сырье»	21
1.3.5. Влияние расхода сырья	23
Глава 2. КОНЦЕПЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА	25
2.1. Кинетические модели	25
2.1.1. Эмпирические модели пиролиза углеводородов	25
2.1.2. Полуэмпирические модели пиролиза углеводородов	26
2.1.3. Свободнорадикальные модели	27
2.2. Основные уравнения математической модели	30
2.2.1. Уравнение изменения состава газовой смеси	33
2.2.2. Уравнение температуры газа	36
2.2.3. Уравнение энтальпии газа	37
2.2.4. Уравнение сохранения расхода	37
2.2.5. Уравнение давления газа	37
2.2.6. Метод решения системы уравнений	37
2.3. Химические реакции процесса пиролиза этана	38
2.4. Кинематические и тепловые характеристики газа при движении по тракту печи пиролиза	42
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА	49
3.1. Характеристика объекта оптимизации	49
3.2. Опытный участок	55
3.3. Система измерений	56
3.4. Методика проведения эксперимента	61
3.5. Обработка результатов эксперимента	62

Глава 4. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОПТИМИЗАЦИИ	65
4.1. Тестирование программы расчета. Сопоставление результатов с экспериментальными данными	65
4.2. Оценка влияния давления смеси на входе в реактор на концентрацию этилена в пирогазе	70
4.3. Оценка влияния соотношения «сырье–пар» на концентрацию этилена в пирогазе	77
4.4. Оценка влияния температурного режима в печи пиролиза на концентрацию этилена в пирогазе	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	92

Ответственный за выпуск доц. Л. Ю. Кошкина

Подписано в печать 30.12.2020

Формат 60 84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

5,81 усл. печ. л.

6,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 152/20

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68