

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

А.Б. Григоров, А.Г. Тульська

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
З ВИКОНАННЯ ВИПУСКНОЇ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ
НА ТЕМУ:
«ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ПРОЛІЗУ ЕТАНОВОЇ ФРАКЦІЇ»
для студентів денної та заочної форм навчання
освітнього ступеня «бакалавр»
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Харків
НТУ «ХП»

2022

Рецензент: В.М. Назаров, к. тех. н., доц. (Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»)

Григоров А.Б., Тульська А.Г.

Методичні вказівки з виконання випускної кваліфікаційної роботи «Проект установки піролізу етанової фракції» для студентів денної та заочної форм навчання освітнього ступеня бакалавр спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / А.Б. Григоров, А.Г. Тульська. – Харків : НТУ «ХПІ», 2022. – 32 с.

Методичні вказівки призначені для надання студентам необхідної допомоги у належній підготовці та виконанні випускної кваліфікаційної роботи бакалавра з хімічної технології. У методичних вказівках детально наведено основні вимоги до змісту і структури випускної кваліфікаційної роботи з хімічної технології у цілому та теоретичні основи, технологічна схема, розрахунок установки піролізу етанової фракції. Призначені для бакалаврів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

© А.Б. Григоров, А.Г. Тульська, 2022

© НТУ «ХПІ», 2022

ВСТУП

Бакал'авр – це освітній ступінь, що здобувається на першому рівні вищої освіти та присуджується закладом вищої освіти у результаті успішного виконання здобувачем вищої освіти освітньо-професійної програми, обсяг якої становить 180-240 кредитів ЄКТС (Європейської системи трансферу оцінок). Історія поняття «бакалавр» налічує понад 800 років. До початку XIV століття це слово почали використовувати для позначення новачка в гільдії або в університеті, що в підсумку дало ім'я першого ступеня вищої освіти.

Перший (бакалаврський) рівень вищої освіти відповідає сьомому рівню Національної рамки кваліфікацій і передбачає здобуття особою теоретичних знань та практичних умінь і навичок, достатніх для успішного виконання професійних обов'язків за обраною спеціальністю. Особа має право здобувати ступінь бакалавра за умови наявності у неї повної загальної середньої освіти або ступеня молодшого бакалавра (освітньо-кваліфікаційного рівня молодшого спеціаліста).

Кваліфікації бакалавра цілком достатньо для початку успішної кар'єри. Студенти на останньому курсі навчання проходять переддипломну практику у великих приватних компаніях та державних підприємствах, яка може тривати від трьох тижнів до цілого семестру, що дає необхідний досвід роботи студенту і допомагає йому після випуску працевлаштуватися. На сьогоднішній день в Україні як і у багатьох країнах світу, існує розподіл вищої освіти на три ступені: бакалаврат, магістратура та докторантура.

1. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ДИПЛОМНОЇ РОБОТИ

1.1. Загальні положення.

Дипломна робота - кваліфікаційна робота випускника, заключний етап навчання студентів. Її цілі: систематизація та поглиблення знань за фахом, застосування їх для конкретних завдань, оволодіння методикою наукового дослідження, розвиток навичок узагальнення та аналізу результатів, отриманих іншими дослідниками, оцінка ступеня підготовленості випускника до самостійної роботи за профілем спеціальності.

Процес написання курсової чи дипломної роботи включає в себе ряд взаємопов'язаних етапів:

- вибір теми, узгодження її з керівником, отримання завдання;
- складання особистого робочого плану виконання курсової роботи;
- формування структури роботи;
- збір, аналіз і узагальнення матеріалу з обраної теми;
- формулювання основних теоретичних положень, практичних висновків і рекомендацій;
- проведення експерименту (для експериментальних дипломних робіт);
- викладення курсової чи дипломної роботи та подання її керівнику;
- доробка чистового варіанту з урахуванням зауважень керівника;
- оформлення роботи, списку використаних джерел та літератури, додатків та отримання допуску до захисту.

Обов'язковою умовою є відповідність теми роботи вимогам державних освітніх стандартів змісту навчальної дисципліни. Для розробки робочого плану дипломної роботи студент повинен чітко уявляти її структуру. Це тим більше важливо, тому що структура курсової роботи, незалежно від дисципліни і теми, залишається незмінною, але в міру навчання ця робота наповнюється змістом, поглиблюється дослідження проблеми за рахунок

залучення більшої кількості першоджерел та літератури. Аналогічну структуру має дипломна робота.

1.2. Структура дипломної роботи.

Дипломна робота повинна містити:

- титульний лист;
- завдання на дипломну роботу;
- анотацію;
- зміст;
- вступ;
- перелік умовних позначень, символів і термінів (за необхідності);
- основні розділи відповідно до затвердженого завдання;
- висновок;
- список використаної літератури;
- додатки (при необхідності).

Анотація. Анотація є заключним етапом роботи над дипломною роботою. Вона повинна містити загальні відомості і коротку характеристику роботи, тему, прізвище студента і керівника роботи, рік захисту. В анотації зазначаються обсяг роботи (у сторінках), наводиться стисла характеристика ілюстративних матеріалів (кількість малюнків і таблиць). Анотація виконується в двох примірниках, рекомендований обсяг - 1-2 сторінки. Один примірник брошурується в пояснювальну записку (перед змістом), другий - здається на кафедру.

Зміст. Зміст включає вступ, найменування всіх розділів, підрозділів, пунктів (якщо вони мають назву), висновок, список використаних джерел, додаток із зазначенням сторінок, з яких починаються ці елементи роботи. Згідно вимог до оформлення дипломної роботи або проекту, титульні сторінки не нумеруються, а нумерація починається з номеру 3.

Перелік скорочень, умовних позначень і термінів. Прийняті в роботі малопоширені скорочення, умовні позначення, символи і специфічні терміни повинні бути представлені у вигляді окремого списку. Якщо вони повторюються в роботі менше трьох разів, окремий список не складається, а розшифровку дають безпосередньо в тексті при першому згадуванні.

Вступ. Вступ повинен містити обґрунтування актуальності розроблюваної теми, мету дослідження, завдання дослідження, методи дослідження, оцінку сучасного стану розв'язуваної проблеми, характеристику підприємства - бази переддипломної практики, перспективи їх розвитку, короткий виклад очікуваних результатів і економічну ефективність. Рекомендований обсяг - 2-3 - сторінки тексту.

Основні розділи. Найменування основних розділів роботи визначаються завданням, зміст і обсяг їх повинні відповідати вимогам методичних вказівок кафедри і керівника роботи. Залежно від особливостей виконуваної роботи основну частину викладають у вигляді сполучення тексту, малюнків і таблиць. Основна частина поділяється на розділи і пункти. Розділи основної частини можуть ділитися на підрозділи і пункти. Пункти, за необхідності, можуть ділитися на підпункти. Кожен пункт повинен містити закінчену інформацію.

Висновок. Цей розділ повинен містити остаточні висновки, що характеризують підсумки роботи у вирішенні поставлених перед студентом завдань. Висновки мають бути зроблені на основі порівняння поточних технічних та техніко-економічних показників організації та запропонованих. У висновку необхідно відзначити переваги, пов'язані з реалізацією пропозицій, охарактеризувати перспективи подальшого розвитку робіт у цій галузі.

Список використаної літератури. Список літератури включає всі використані джерела та оформляється відповідно до вимог ГОСТ 7.1-84 «Бібліографічний опис документів», ГОСТ 7.1-2003 «Бібліографічний запис. Бібліографічний опис» і т.д. (див. список літератури

«Нормативнорегламентуюча документація». Список використаної літератури можна умовно розділити на дві частини: нормативні правові акти та наукова методична література. Нормативні правові акти розташовуються відповідно до їх юридичною силою. Дипломна робота повинна будуватися на актуальних сучасних джерелах. Відсутність в дипломній роботі посилань на сучасні (до 3-х років) джерела вважається грубою помилкою, оскільки видає незнання сучасних робіт з обраної тематики.

Додатки. У додатки необхідно винести матеріали, використання яких в основній частині неможливо внаслідок великого обсягу даних допоміжного характеру або інформації, яка ускладнює логічне сприйняття основного матеріалу. У додатках можуть наводитися таблиці великого формату, розрахунки, графічний матеріал, форми документації, посадові інструкції і т. п. Додатки оформлюються як продовження даного документа на наступних аркушах.

У тексті на всі додатки повинні бути посилання. Програми розташовуються в порядку посилань на них у тексті. Обсяг додатків не обмежується. Додаток повинен мати заголовок, який розміщують симетрично щодо тексту з великої літери окремим рядком. Якщо в дипломній роботі є кілька додатків, їх нумерують послідовно арабськими цифрами (без знака №).

Посилання. У роботі надають посилання на дану роботу, стандарти та інші використовувані джерела. При посиланні на дану роботу вказують номери розділів, підрозділів, пунктів, підпунктів, перерахувань, графічного матеріалу, формул, таблиць, додатків. Також обов'язково вказуються графі і рядки таблиць даної роботи.

Існує кілька способів зв'язку основного тексту кваліфікаційної (дипломної) роботи з описом джерела. Найчастіше для цієї мети служить порядковий номер джерела, зазначеного в бібліографічному списку, в основному тексті цей номер береться в квадратні дужки. При вказівці в основному тексті на сторінку джерела остання також береться в квадратну

або круглї дужку. Наприклад: [11, С. 35], що означає: 11-й джерело, 35 сторінка.

Роботи без апарату посилань до захисту не допускаються. Допуск робіт з помилковими посиланнями залишається на розсуд керівника дипломної роботи та завідувача кафедрою.

Скорочення. У пояснювальній записці допускаються такі скорочення:

- встановлені правилами української орфографії, а також відповідними державними стандартами;

- встановлені в даному документі. Повна назва має бути приведене при першому згадуванні в тексті із зазначенням у дужках скороченої назви або аббревіатури, а при подальших згадках слід вживати тільки скорочену назву або аббревіатуру.

За зміст дипломної роботи, правильність наведених даних несе відповідальність студент-випускник. Дипломний проект підписується ним особисто.

Дипломна робота повинна бути написана грамотною науковою мовою, тобто з дотриманням загальних норм літературної мови, правил граматики і з урахуванням особливостей наукової мови - точності і однозначності, термінології та стилю.

Правила оформлення дипломних робіт є загальними для всіх галузей знання і регламентовані діючими державними стандартами, у тому числі і в спрощеному варіанті.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ПІРОЛІЗУ

2.1. Призначення процесу.

Процес термічного піролізу вуглеводневої сировини залишається основним способом отримання низькомолекулярних олефінів - етилену та пропілену. Існуючі потужності установок піролізу становлять 113,0 млн. т/рік за етиленом або майже 100 % світового виробництва та 38,6 млн. т/рік за пропіленом або більше 67 % світового виробництва (решта – 30 % виробництва пропілену припадає на каталітичний крекінг, близько 3 % світового виробництва пропілену виробляється з нафтозаводських газів (НПЗ, а саме з газів процесів уповільненого коксування та вісбрекінгу). При цьому середньорічний приріст споживання етилену та пропілену у світі становить понад 4 %.

Поряд з виробництвом етилену та пропілену, процес піролізу є основним джерелом отримання дивінілу, що виділяється з супутньої піролізної C₄ фракції та бензолу, що отримуються з рідких продуктів піролізу. Близько 80 % світового виробництва дивінілу та 39 % виробництва бензолу здійснюється піролізом вуглеводнів.

На сьогоднішній день, використовуючи процес піролізу, можна здійснювати утилізацію побутового сміття, що має велике екологічне та економічне значення для всіх розвинених країн світу.

Так в результаті переробки автомобільних покришок та поліетиленової тари методом низькотемпературного піролізу (до 500 °C), виходять рідкі фракції вуглеводнів (синтетична нафта), вуглецевий залишок (технічний вуглець), металокорд та горючий газ, що на тлі швидкого зростання цін на нафту є вельми перспективним.

2.2. Термодинаміка піролізу вуглеводнів.

Термічне розкладання вуглеводнів є складним процесом, який можна представити як ряд хімічних реакцій, що протікають послідовно і паралельно з утворенням великої кількості продуктів. Енергетичні характеристики реакцій визначають напрями і максимальну рівноважну ступінь перетворення вихідних речовин. Рівноважний ступінь перетворення за хімічною реакцією можна вирахувати з рівняння залежності енергії Гіббса (вільної енергії, G°) [1, 2]:

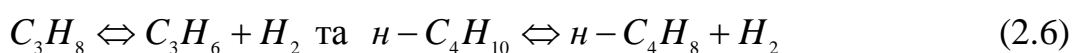
$$\ln K_p = \frac{-G^\circ}{RT} \quad (2.1)$$

Зміна стандартної енергії Гіббса визначається різницею стандартних значень енергії Гіббса утворення кінцевих та вихідних речовин реакції. Ступінь перетворення χ вихідних речовин за реакцією є однозначною функцією константи рівноваги K_p , аналітичний вираз якої визначається стехіометрією реакції.

В результаті термічного розкладання вуглеводнів виходять різні продукти і, зокрема, нижчі олефіни, метан, а також інші алкани меншої молекулярної маси, ніж вихідний. Так, при описі піролізу етану основною є реакція дегідрування з утворенням етилену. При піролізі пропану поряд з дегідруванням до пропілену відбувається розщеплення до етилену та метану.

Аналогічно реакціями дегідрування і розщеплення за двома напрямками можна описати розкладання н-бутану. Алкани C_2 - C_4 розкладаються відповідно до молекулярних реакцій [3]:





Рівноважне дегідрування алканів C_2 - C_4 може пройти до кінця при 800 -850 °С. Реакції розщеплення алканів можуть завершитися за нижчої температури, близько 250-450 °С, причому чим більше атомів вуглецю в молекулі вихідного вуглеводню, тим більш низькій температурі відповідає його повне рівноважне розщеплення. Однією з реакцій піролізу алканів є розкладання їх на вуглець та водень. З підвищенням температури рівноважний ступінь розкладання алканів та олефінів за цією реакцією зростає, а ацетилену – падає. Тому при температурі 1100 °С ацетилен стає термодинамічно стійкішим, ніж етилен [3]. Стабільність вуглеводнів до розкладання з цього напрямку зменшується зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі. Практично в умовах піролізу, тобто при малому часі перебування сировини в зоні реакції, розпад алканів та олефінів на вуглець і водень, незважаючи на його велику рівноважну ймовірність, здійснюється через кінетичні обмеження невеликою мірою.

Дані розрахунків рівноважних ступенів перетворень вуглеводнів при піролізі з окремих реакцій можна використовувати лише для якісних, порівняльних оцінок стабільності речовин і складу продуктів, оскільки не

враховуються результати інших, паралельних реакцій. У процесі піролізу речовини беруть участь у декількох реакціях, що одночасно протікають, і їх концентрація змінюється відповідно до цього. Тому при кількісних рівноважних розрахунках слід враховувати всі перетворення. Для розрахунку рівноважного складу продуктів піролізу необхідно вирішити систему рівнянь алгебри, що пов'язують концентрації вихідних речовин, сполук, що утворилися і константи рівноваги молекулярних реакцій, якими умовно описується процес. Результати розрахунків показали, що для піролізу етану, пропану та н-бутану рівноважна концентрація етилену в продуктах, для діапазону температур 600-1000 °С має максимум, який припадає для етану на 600 °С, для пропану – на 780 °С і для н-бутану – на 827 °С. При нижчих температурах рівноважні концентрації етану і пропілену великі, а за більш високих різко зростає рівноважна концентрація ацетилену і знижується рівноважна концентрація як етилену, так і метану.

Пізніше аналогічні розрахунки були проведені із застосуванням ЕОМ, причому поряд з температурою змінювалися такі параметри піролізу пропану, як загальний тиск у системі та розведення сировини водяною парою. Результати показують, що зі збільшенням тиску в системі рівноважні виходи етилену знижуються, а алканів – зростають, зокрема, знижується рівноважний ступінь перетворення вихідного пропану. З іншого боку, збільшення розведення сировини водяною парою призводить до сприятливих результатів: рівноважний вихід етилену дещо зростає, підвищується також ступінь перетворення пропану, вихід алканів – продуктів реакції – зменшується [1, 3].

Відповідно до результатів термодинамічних розрахунків піроліз вуглеводнів для виробництва нижчих олефінів доцільно здійснювати за досить високих температур, що перевищують 600-700 °С і для отримання етилену необхідна більш висока температура, ніж для переважного виробництва пропілену. Верхня межа температури визначається можливістю проведення процесу без значного утворення ацетилену. Згідно з даними

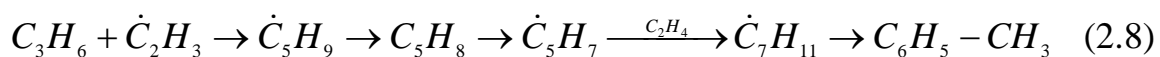
термодинамічних розрахунків піроліз слід проводити при низькому тиску, який наближається до атмосферного, і при достатньому розведенні сировини водяною парою.

2.3. Утворення рідких продуктів.

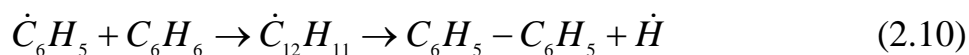
Основними компонентами рідких продуктів піролізу є ароматичні та алкілароматичні вуглеводні. У складі рідких продуктів піролізу є також алкени, у тому числі значна кількість дієнів та циклодієнів. Присутні в деякій кількості і алкани, що являють собою в основному компоненти сировини піролізу, що не прореагували.

Ароматичні вуглеводні утворюються на пізній стадії термічного розкладання, коли в зоні реакції є у достатній концентрації нижчі олефіни – етилен і пропілен [3, 4].

Толуол може утворюватися з пропілену за наступною схемою:



Бензол - термічно стійка речовина, але в промислових умовах він частково вступає в реакцію, причому основним продуктом взаємодії є біфеніл:



Далі біфеніл може взаємодіяти з $\cdot\text{H}$ та бензолом з утворенням терфенілу $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5$ тощо.

Піроліз алкілароматичних вуглеводнів з числом атомів вуглецю в алкільній групі два і більше протікає значно легше, ніж толуолу, оскільки ці вуглеводні мають ослаблений С-С-зв'язок у β -положенні по бензольному кільцю.

У продуктах піролізу поряд з бутадієном-1,3 присутні в помітних кількостях вищі дієни, особливо дієни C_5 , у тому числі ізопрен, пентадієн-1,3, за жорстких умов піролізу – циклопентадієн. Можливе також утворення його з етилену та пропілену з проміжним утворенням етеніл- і пропеніл – радикалів.

2.4. Утворення та відкладення коксу.

Кокс може утворюватися шляхом конденсації та дегідроконденсації алкенів та ароматичних вуглеводнів, що вийшли на перших стадіях реакції, або в результаті розкладання вихідних вуглеводнів безпосередньо або через проміжні радикали на вуглець та водень.

У першому варіанті наявні в реакційному обсязі алкени та ароматичні вуглеводні піддаються реакціям конденсації, поліконденсації та дегідрополіконденсації з утворенням поліконденсованих ароматичних вуглеводнів. Внаслідок реакцій конденсації утворюються плоскі структури з вуглецевих атомів. Молекули можуть конденсуватися на поверхні реакційної системи поступово, утворюючи кокс, або можуть утворювати в газовій фазі стабільні рідкі краплі (зародки коксу), які осідають на поверхні або формують частинки коксу в обсязі, що уносяться далі із зони реакції потоком.

Хімізм коксоутворення найбільш раціонально може бути пояснено на основі уявлень про різні коксоутворюючі системи і навіть у різних точках однієї системи.

Так на основі експерименту зроблено висновок, що кокс, що відкладається в реакторі піролізу, може утворюватися двома шляхами [4, 5]:

1. Гетерогенним розкладанням молекул вуглеводнів на стінці реактора або на частинках металу, що витягнуті з металеві поверхні і залишаються на поверхні шару коксу, що росте;

2. При реакціях приєднання в об'ємі реактора, яким особливо сприяють поліциклічні ароматичні вуглеводні, що знаходяться в сировині.

На користь уявлення про два різні шляхи утворення коксу при піролізі вуглеводнів свідчить, зокрема, різноманітність типів і структур коксу, що формується при термічному розкладанні рідких та газоподібних вуглеводнів. При температурах промислового піролізу – від 650 до 900 °С – може формуватися кокс трьох типів, що відрізняються будовою (макроструктурою): волокнистий ниткоподібний стрічковий (дендрит) або голчастий, шаруватий анізотропний, що утворює відносно неміцну плівку чорного кольору.

Кількісне співвідношення двох шляхів утворення коксу залежить від умов ведення процесу. Кокс, утворений каталітичними реакціями (ниткоподібний), очевидно, переважає при відносно низьких температурах та на ранніх стадіях процесу. При більш високих температурах і значних степенях перетворення вихідної сировини зростає значення конденсаційного механізму, причому тип коксу залежить від парціального тиску вуглеводнів, від властивостей поверхні, на який кокс відкладається, будови вихідних вуглеводнів, температури та інших факторів. Зі збільшенням парціального тиску вуглеводнів підвищується частка аморфного коксу.

3. ОБГРУНТУВАННЯ І ВИБІР ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВСТАНОВЛЕННЯ ПІРОЛІЗУ

На сьогодні єдиним освоєним і поширеним промисловим методом є піроліз у трубчастих печах. Його якісний розвиток спрямований поки що в основному на вдосконалення існуючої технології. Однак, незважаючи на досягнутий прогрес, пов'язаний зі зміною конструкції змійовика та конвекційної зони печі, використанням сучасних апаратів для гартування, можливості цього процесу обмежені, особливо при використанні сировини, схильної до підвищеного коксоутворення [5].

3.1. Печі піролізу.

Рядом фірм розроблені печі з вертикальними дворядним розташуванням змійовиків (Selas, КТІ). Такі печі компактніші, проте нерівномірність опромінення змійовиків у них вища [5, 6].

Основні характеристики змійовика – діаметр, навантаження по сировині, час перебування потоку у ньому та температура стінки – тісно пов'язані між собою. При скороченні часу перебування підвищується температура стінки. Для її зниження необхідно збільшити питому поверхню змійовика, тобто поверхню на одиницю об'єму. Це досягається переходом на труби малого діаметра або виконанням змійовика, голкоподібної форми [5].

Такі фірми як Lummus і КТІ віддали перевагу переходу від змійовиків постійного діаметра до розгалужених. Змійовик печі SRT-II складається з труб трьох діаметрів. Чотири паралельні потоки, пройшовши труби малого діаметра, попарно об'єднуються і, пройшовши труби середнього діаметра, надходять в одну загальну трубу. Загальний час перебування потоку у такому змійовику становить 0,6 с. При цьому вихід етилену порівняно з SRT-I збільшується на 1,5 % при збереженні виходу пропілену.

Змійовик печі SRT-III коротший за змійовик печі SRT-II за рахунок меншої довжини труб великого діаметру і обладнаний трубами меншого діаметру, при цьому вихід етилену збільшується на 1,5 %, але вихід пропілену знижується на 1 %. Змійовик SRT-IV складається з труб чотирьох діаметрів. У порівнянні з піччю SRT-III він не дає істотного скорочення часу реакції (0,35 с проти 0,4 с), але має значно більшу поверхню на одиницю об'єму змійовика, що забезпечує досягнення більш високої температури при аналогічній температурі стінки.

Особливість печей фірми КТІ полягає у дворядному розташуванні всього (однопотокового) або частини (багато-потокового) змійовика та подача пірогазу до завалочного апарату від восьми (для МК) або чотирьох (для GK-II та GK-IV) змійовиків [6].

Очевидно, що найкращим варіантом печі для піролізу фракції гідрогенізату з температурою початку кипіння > 340 °C буде піч голландської фірми КТІ, яка обладнана вісьмома змійовиками типу GK-IV, що дозволяють вести процес піролізу 21-24 т/год. 870 °C, при часу контактування 0,35 і тиску на виході з змійовика 0,16 МПа. При цьому забезпечується вихід етилену до 35 % (з урахуванням рециклу етану). Для переробки 78,5 т/год сировини при розведенні 60 % водяною парою установка повинна мати ≈ 6 печей для піролізу фр. > 340 °C та одну для піролізу етану рецикла.

При підвищенні температури піролізу до 870 °C та скороченні часу реакції до 0,4 с і нижче температура димових газів на виході з камери топки перевищує 1050 °C. Оскільки при цьому димовий газ несе велику кількість тепла, то в конвекційну зону додається секція перегріву пари високого тиску.

Для підвищення термічного ККД печі піролізу необхідно знижувати температуру димових газів перед викидом їх до атмосфери. Якщо температура цих газів становитиме 100-120 °C ККД печі може досягати 93-94 %, проте кінцева температура димових газів обмежується точкою роси [6]. При цьому димова труба за рахунок природної тяги не може створити необхідне розрядження, тому необхідно використовувати димососи.

Стіни камери топки печі фірми КТІ, де розташовані пальники, огорожені металевим листом. Повітря, проходячи між ними і стіною камери топки, нагрівається, і гарячим (100 °С) надходить у пальники, при цьому витрата палива скорочується на 5 %. Ця піч має потужну систему рекуперації тепла, що дозволяє збільшити ККД до 95 %. Для контролю процесу та управління піччю використовується потужний електронно-обчислювальний комплекс [6].

Перебування продуктів піролізу в зоні високих температур призводить до зменшення вмісту в них цільових продуктів – олефінів та дієнів – внаслідок їхньої участі у вторинних реакціях конденсації та полімеризації. Тому необхідно здійснити швидке охолодження пірогазу (загартування) до температури, за якої припиняються небажані реакції. Загартування можна здійснити двома способами:

- безпосереднє змішування з водою;
- передача тепла крізь стінку.

Застосування прямого вприскування води збільшує продуктивний потік і вартість подальшого його поділу і очищення води, а тепло пірогазу при цьому майже не утилізується. Тому найбільше застосування отримав другий спосіб з використанням гартовно-випарних апаратів, в яких швидке охолодження пірогазу здійснюється за рахунок випаровування води з отриманням водяної пари високого тиску.

Конструкція гартовно-випарних апаратів повинна забезпечувати [5]:

- мінімальний час перебування пірогазу (0,01-0,03 с) від виходу із змішувача до моменту досягнення температури, за якої припиняються вторинні реакції;

- мінімальний перепад тиску (до 0,03 МПа для чистої поверхні), що відповідає селективності піролізу;

- температуру стінки охолоджуючої поверхні, що перевищує температуру конденсації важких продуктів піролізу, яка залежить від виду сировини, що використовується.

Конструкція печі піролізу представлена на рис. 3.1.

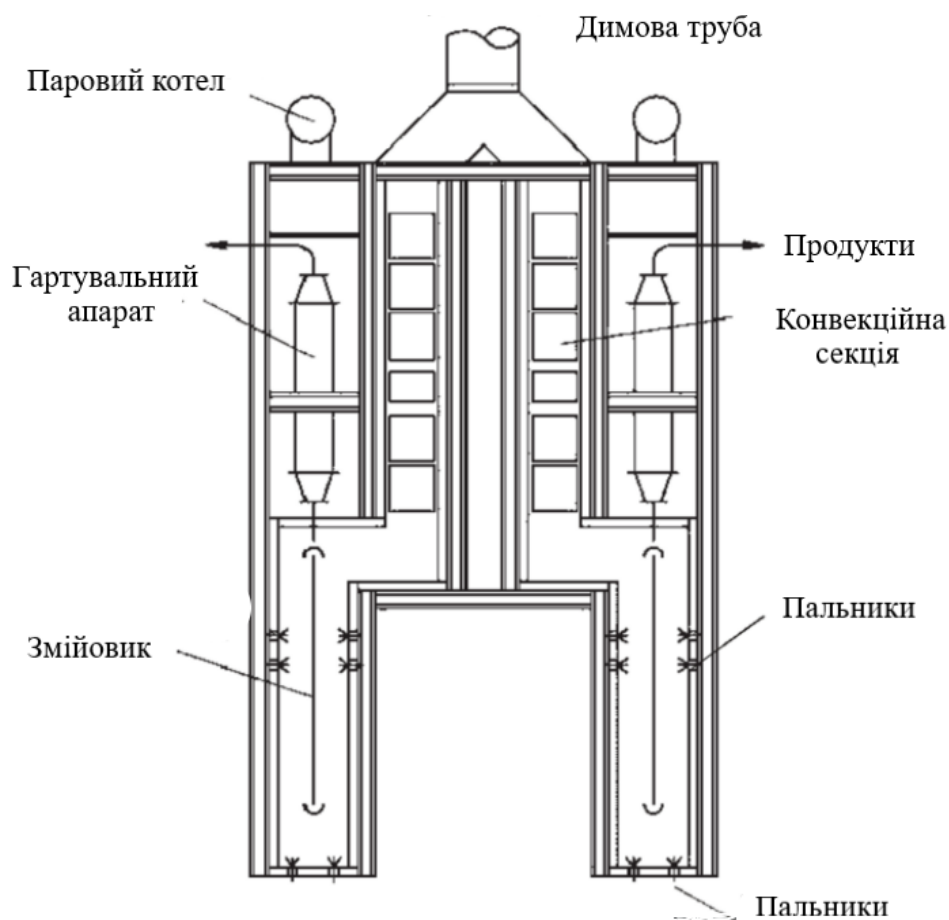


Рис. 3.1. Конструкція печі піролізу: 1 – корпус; 2 – панельні пальники; 3 – радіантна камера; 4 – вертикальні труби; 5 – конвекційна камера.

3.2. Робота печей піролізу.

Сировина після попереднього підігріву (до 120 °С) подається у верхній змійовик низькотемпературної конвекції печі піролізу, де вона нагрівається до 160 °С. На виході з верхньої конвекційної зони сировина поєднується з водяною парою (1,2 МПа, 60 % від витрати сировини), надходить у зону високотемпературної конвекції, де нагрівається до 550 °С. Далі потік

надходить у зону радіації. Радіантна частина змійовиків виконана у вигляді дворядного вертикального екрану, в якому відбувається термічне розкладання вуглеводнів за радикально-ланцюговим механізмом при 850 °С за рахунок тепла газу, що спалюється, і радіації бічних стін і зводу печі. Як паливо на печах піролізу використовується попередньо підігріта метановоднева фракція, що надходить із відділення газорозподілу.

Етанова фракція-рецикл надходить з відділення газорозподілу підігрівається в теплообміннику до 60 °С і надходить також на піроліз. Кількість пари розріджувача становить 50 % (мас.) від витрати етану. У печі розташовано 8 змійовиків.

Перший ступінь загартування пірогазу відбувається в гартувальному апараті для кожного змійовика окремо. Температура пірогазу в USX знижується з 850 °С до 500 °С. Печі піролізу мають по два гартувальних апарати другого ступеня. Пірогаз у гартувальному апараті другого ступеня охолоджується до 350 °С.

Температура на виході із гартувального апарату повинна бути вищою за температуру конденсації найважчих фракцій смоли. У разі конденсації смоли відбудеться швидке закоксування, що призведе до скорочення циклу роботи установки. Час перебування пари в гартувальному апараті має бути менше 0,1 с, а в трансферній лінії від печі до гартувального апарату – 0,01-0,03 с. Дозагартування продуктів піролізу здійснюється за рахунок вприскування великою кількістю важкої оливи (важкої смоли піролізу), також це запобігає коксуутворенню смоли, що конденсується. Завдяки створенню високої швидкості в трубопроводі вся важка смола, що конденсується, виноситься в колону первинного фракціонування [5].

3.3. Захист печей піролізу від коксуутворення.

Інгібування коксувідкладення в печах піролізу не тільки збільшує тривалість пробігу печей між очищеннями від коксу, але й дозволяє посилити

режим піролізу, внаслідок чого скорочуються енерговитрати та витрати сировини. Основними шляхами зниження відкладення коксу в реакторах піролізу є [4-6]:

- зменшення парціального тиску піролізованої сировини за рахунок спеціальної конструкції змійовиків;
- механічна обробка внутрішньої поверхні труб змійовика;
- застосування різних добавок - інгібіторів коксоутворення.

З метою захисту реакторів від відкладення коксу необхідно виготовляти труби із двошарового металу. Метал внутрішнього (захисного) шару повинен містити не більше 1,5 % Ni, до 40 % Cr, 2-5 % Si, до 5 %, більше 2 % Mn.

При додаванні до сировини сірки (у складі органічного дисульфїду) від 0,01 до 0,1 % відкладення коксу на стінках реактора знижується в 4-20 разів. Додаючи в сировину 0,1 % ПАР (високомолекулярні карбонові кислоти) зменшується в обсязі концентрація та розмір часток – попередників коксу.

3.4. Опис технологічної схеми піролізу етану.

Технологічна схема процесу піролізу етанової фракції представлена на рис. 3.2. Продукти піролізу виходять із гартувальних апаратів 3 з температурою 400 °С і направляються через холодильники Х-1 і Х-11 з температурою близько 30 °С надходять на очищення розчином МЕА в колоні К-1. На верх колони К-1 подається охолоджений у водяному холодильнику Х-2 15 % водний розчин МЕА, який поглинає газ, що піднімається з низу колони, сірководень і діоксид вуглецю.

Очищений газ надходить на осушування цеолітами в колоні К-3, а насичений розчин МЕА нагрівається в паровому підігрівачі Т-2 і подається на регенерацію в колону К-2. З верху К-2 виходить сірководень, який прямує на виробництво сірчаної кислоти. З низу К-2 виходить регенований розчин МЕА, частина якого прокачується насосом Н-3 через теплообмінник Т-3 і

подається до нижньої частини колони К-2. Інша частина МЕА насосом Н-2 подається на змішування зі свіжим МЕА і далі через холодильник Х-2 колону К-1.

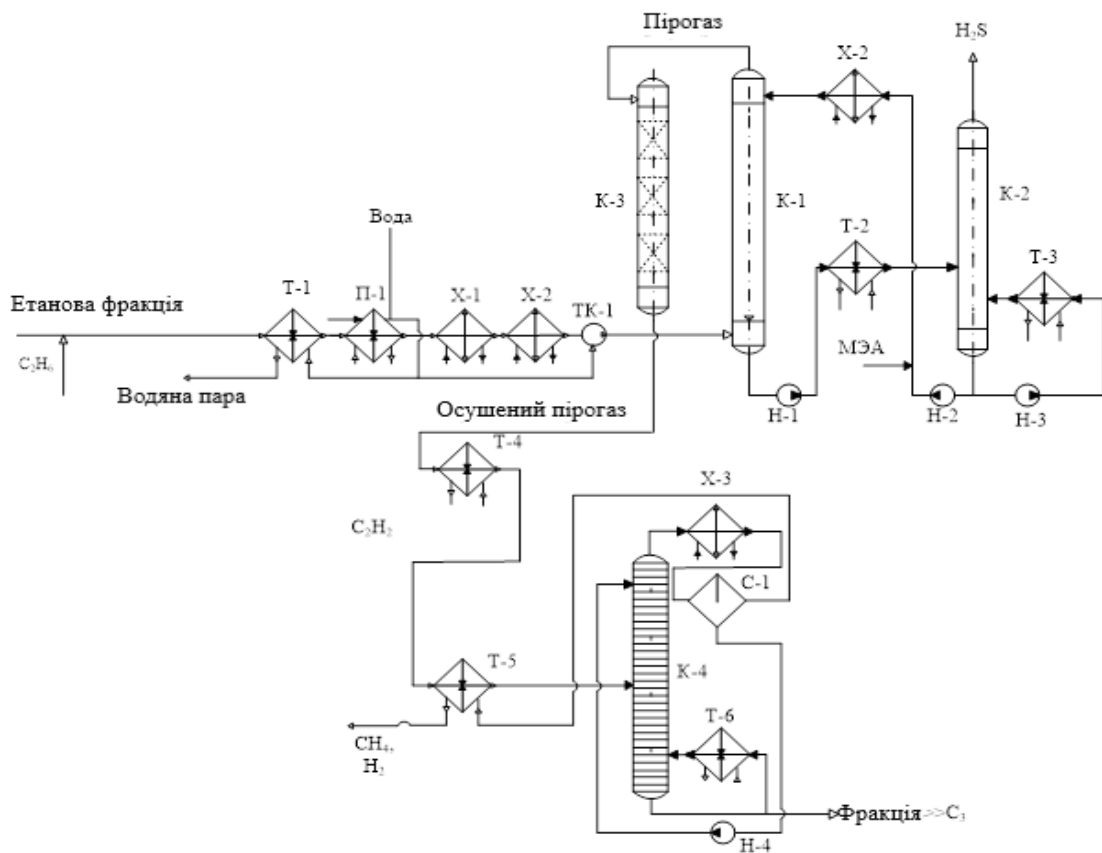


Рис. 3.2. Технологічна схема піролізу етанової фракції

Пірогаз після осушення в колоні К-3 охолоджується в теплообмінниках Т-4 і Т-5 за рахунок холодних потоків пропілену, етилену і метану і подається в колону К-4 для виділення метану (деметанізатор). Колона працює під тиском 6,1 МПа та при температурі верху $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Водно-метанова суміш, що виходить з верху, охолоджується в холодильнику Х-3 і відокремлюється від конденсату в сепараторі С-1. Конденсат насосом Н-4 подається для зрошення в колону К-4, а воднево-метанова суміш через теплообмінник Т-5 видаляється з установки.

Залишок з колони К-4 спрямовується на подальший поділ (виділення етану).

4. ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ОТРИМАННЯ ЕТИЛЕНУ З ЕТАНУ

4.1. Матеріальний баланс процесу піролізу [7].

Вихідні дані:

- річна продуктивність установки за етиленом (Q , тис. т);
- річний фонд робочого часу (τ , год.);
- склад вихідної етанової фракції (ϕ_1 , %);
- масове відношення водяна пара : етанова фракція;
- температура процесу (t , °C).

Послідовність розрахунку:

а) визначають ступінь конверсії етану в етилен за цільовою реакцією піролізу;

б) розраховують об'ємну витрату компонентів етанової фракції на вході в трубчасту піч (основний апарат піролізної установки);

в) визначають зміну складу газу в процесі піролізу і склад газу на виході з трубчастої печі.

Кінетика основної реакції процесу піролізу описується рівнянням першого порядку [3, 4]:

$$K=(2,303/\tau) \cdot \lg [a/(a-x)], \quad (4.1)$$

де K – константа швидкості реакції, с^{-1} ;

τ – час, від початку реакції (оптимальна тривалість перебування реагентів в зоні високих температур), с;

a, x – кількість реагенту, вихідна та прореагована відповідно, %.

Константу швидкості реакції визначають за формулою:

$$\lg K=14,676-15\,800/T, \quad (4.2)$$

де T – температура процесу, К ($T=845 + 273=1118$ К.).

Тривалість перебування реагентів в зоні високих температур визначається за формулою:

$$\lg \tau = -12,75 + 13700 / T; \quad (4.3)$$

Далі за рівнянням (4.1) визначення ступеня конверсії етану.

При температурі 845 °С и часу контакту $\tau = 0,32$ с ступінь конверсії етану в етилен складає 60% ($\alpha'=0,6$) [5, 7].

Селективність процесу за основним продуктом визначається за формулою:

$$P = \alpha' / \alpha \quad (4.4)$$

Далі визначається:

- часова потужність установки в розрахунку на 100%-й етилен;
- витрата етану, що знаходиться у складі етанової фракції, яка поступає на піроліз;
- загальну витрату етанової фракції.

Визначають склад етанової фракції, що подається до входу трубчастої пічки (див. табл. 4.1.).

Таблиця 4.1. – Состав етанової фракції

Компонент	φ_i , %	n_{τ} , кмоль/год.	V_{τ} , м ³ /год.	m_{τ} , кг/год.	ω_i , %
C ₂ H ₄	–	–	–	–	–
C ₂ H ₆	–	–	–	–	–
C ₃ H ₆	–	–	–	–	–
C ₃ H ₈	–	–	–	–	–
C ₄ H ₈	–	–	–	–	–
Σ	–	–	–	–	–

Після цього, визначають:

- кількість водяної пари на вході до трубчастої пічки;
- кількість парогазової суміші на вході в трубчасту пічку:

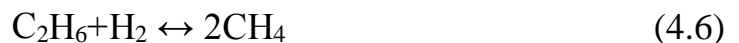
За основною реакцією



Визначають:

- витрату етану, кг/год.;
- кількість утвореного етилену, кг/год.;
- кількість водню, кг/год.
- кількість етану, що конвертується, к моль/год.

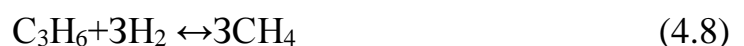
За реакцією утворення метану



Визначають:

- витрату етану, кг/год.;
- кількість утвореного метану, кг/год.;
- кількість водню, кг/год.
- кількість етану, що залишається в складі пірогазу, кг/год.

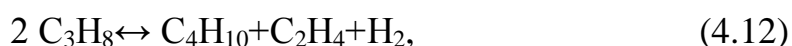
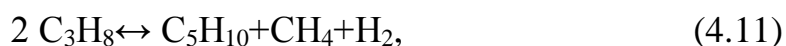
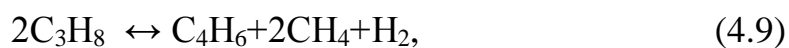
Пропілен в складі етанової фракції конвертується за наступними реакціями:



За реакцією (4.7), згідно до експериментальних даних: витрачається 8,5% пропілену.

За реакцією (4.8), згідно до експериментальних даних: витрачається 26% пропілену.

Пропан в етановій фракції конвертується за наступними реакціями:



За реакцією (4.9) витрачається 55,0 % пропану.

За реакцією (4.10) витрачається 6,0 % пропану.

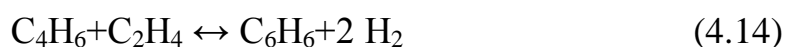
За реакцією (4.11) витрачається 8,5 % пропану.

За реакцією (4.12) витрачається 10 % пропану.

За реакцією (4.13) витрачається 17,5 % пропану.

Далі, визначаємо загальну кількість пропану, яка залишається в пірогазі, кг/год.

Бутадієн взаємодіє з етиленом за реакцією



В цю реакцію вступає 23,5% бутадієну, який утворюється.

Далі розраховують:

- кількість бутадієну, що залишається, кг/год.;
- кількість метану, що утворюється за реакціями (4.5–4.10, 4.12).

За реакцією



Конвертується 2,6 % метану.

Далі розраховують кількість водню:

- кількість водню, що утворюється за реакціями (4.5, 4.9, 4.11, 4.12, 4.14, 4.15), кг/год.:

- витрата водню за реакціями (4.6, 4.8, 4.13), кг/год.:

- залишок водню в пірогазі, кг/год.

Далі, розраховується кількість етилену:

- вміст етилену за реакцією (4.12), кмоль/ч;

- витрата етилену за реакцією (4.14), кмоль/ч.

- витрати на стадії видалення етилену з пірогазу, кмоль/ч;

- вміст етилену в складі пірогазу, кг/год.

Отримані результати розрахунків зводимо до табл. 4.2.

Таблиця 4.2. – Склад пірогазу

Компонент	n_{τ} , кмоль/год.	Φ_i , %	V_{τ} , м ³ /год.	m_{τ} , кг/год.	ω_i , %
Метан	-	-	-	-	-
ацетилен	-	-	-	-	-
етилен	-	-	-	-	-
етан	-	-	-	-	-
пропілен	-	-	-	-	-
пропан	-	-	-	-	-
бутадиен-1,3	-	-	-	-	-
бутилени	-	-	-	-	-
бутан	-	-	-	-	-
пентени	-	-	-	-	-
бензол	-	-	-	-	-
водень	-	-	-	-	-
оксид вуглецю	-	-	-	-	-
Водяний пар	-	-	-	-	-
Σ	-	-	-	-	-

Необхідні округлення щодо масових потоків компонентів (в кг/год.) обумовлені точністю розрахунків і необхідністю дотримання закону збереження мас.

4.2. Визначення кількості реакторів [7].

Трубчастий піролізний реактор з вогневим обігрівом (трубчаста піч) призначений для високотемпературного піролізу рідких та газоподібних вуглеводнів з отриманням газоподібного етилену. Для цього проекту обрана трубчаста піч градієнтного типу з випромінюючими стінками топки, що опалюється природним газом.

Піч складається з радіантної (топкової) та конвективної камер, в останній відбувається попередній нагрів етанової фракції в суміші з водяною парою.

Характеристики пічки піролізу представлені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3. – Технічні характеристики пічки піролізу

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числове значення для показників
Технічна характеристика пічки:		
Теплове навантаження	кВт	12*10 ³
Навантаження по етановій фракції	кг/год.	7370
Потужність по етилену	кг/год.	3730
Технічна характеристика камер:		
Площа поверхні теплообміну:	м ²	
- Конвективна		110
- Радіантна		130

Продовження табл. 4.3.

Робочий тиск на вході: - Конвективна - Радіантна	МПа	0,55 0,35
Робочий тиск на виході: - Конвективна - Радіантна	МПа	0,35 0,17
Діаметр труб: - Конвективна - Радіантна	мм	102x81 14x8
Робоча довжина труб: - Конвективна - Радіантна	мм	5500 8500
Розрахункова температура стінки труби труб: - Конвективна - Радіантна	°С	800 900

Визначають число трубчастих печей для забезпечення заданої продуктивності за формулою:

$$n=Q/B \quad (4.16)$$

де Q – кількість етанової фракції або кінцевого продукту, кг/год.;

B – навантаження пічки по етановій фракцією, кг/год.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Спеціальне обладнання та процеси органічної хімії: Підручник / Шапорев В.П., Пляцук Л.Д., Моїсєєв В.Ф., Пітак І.В., Манойло Є.В., Васильєв М.І., Кузнєцов П.В./– Харків:, 2013.– 272с.
2. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 600 с.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с.
4. Топільницький П. Технологія первинної переробки нафти і газу: підручник / П. Топільницький, О. Гринишин, О. Мачинський. – Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2014. – 468 с.
5. Братичак М.М. Хімія нафти та газу: навч. Посібник / М.М. Братичак, В.М. Гунька. – Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2017. – 448 с.
6. Курта С.А. Основи нафтохімії / Сергій Андрійович Курта – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2020. – 193 с.
7. Врагов А. Теплообмінні процеси та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв / А. Врагов. – Видавництво: «Університетська книга», 2015. – 262 с.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ ДИПЛОМНОЇ РОБОТИ	4
1.1. Загальні положення	4
1.2. Структура дипломної роботи	5
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ПІРОЛІЗУ.....	9
2.1. Призначення процесу.....	9
2.2. Термодинаміка піролізу вуглеводнів.....	10
2.3. Утворення рідких продуктів.....	13
2.4. Утворення та відкладення коксу.....	14
3. ОБГРУНТУВАННЯ І ВИБІР ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВСТАНОВЛЕННЯ ПІРОЛІЗУ.....	16
3.1. Печі піролізу.....	16
3.2. Робота печей піролізу.....	19
3.3. Захист печей піролізу від коксоутворення.....	20
3.4. Опис технологічної схеми піролізу етану.....	21
4. ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ОТРИМАННЯ ЕТИЛЕНУ З ЕТАНУ.....	23
4.1. Матеріальний баланс процесу піролізу.....	23
4.2. Визначення кількості реакторів.....	28
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	30

Навчальне видання

Методичні вказівки з виконання випускної кваліфікаційної роботи

«Проект установки піролізу етанової фракції»

для студентів денної та заочної форм навчання освітнього ступеня
«бакалавр» зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

ГРИГОРОВ Андрій Борисович
ТУЛЬСЬКА Альона Геннадіївна

Відповідальний за випуск проф. Мирошніченко Д.В.

В авторській редакції