

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи
УДК 547.212:66.091.3-977**

БОЙТЕМИРОВ ОТАБЕК ЭШМУРОДОВИЧ

**«ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССА
ПАРОФАЗНОМ ПИРОЛИЗА ЭТАНА В ШУРТАНСКОМ ГАЗО-ХИМИЧЕСКОМ
КОМПЛЕКСЕ»**

**5A321303 – Процессы и аппараты переработки нефти и газа
ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической степени магистра**

**Научный руководитель,
к.т.н.Сафаров Т.Т.**

Ташкент-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| | Введение..... | 3 |
| | ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ..... | 6 |
| ГЛАВА I. | ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 9 |
| | Исследования производства этилена в процесса парофазном пиролиза этана в Шуртанском газохимическом комплексе..... | |
| 1 | Теоретические основы процесса пиролиза углеводородов... | 12 |
| 2 | Катализ в процессах и их механизмы..... | 19 |
| 3 | Технологии термического процесса и получение моноолефинов..... | 28 |
| ГЛАВА II. | ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОМ ПИРОЛИЗА ЭТАНА В ШУРТАНСКОМ ГАЗО-ХИМИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ | 39 |
| 1 | Объект и методика исследование..... | 39 |
| 2 | Описание методов и установок анализа этилена..... | 40 |
| 3 | Пути увеличения конверсии этана в этилен..... | 48 |
| 4 | Возможности регулирования параметров работы печи пиролиза этана..... | 55 |
| ГЛАВА III. | РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА. (ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ) | 71 |
| 1 | Химизм процесса..... | 70 |
| 2 | Описание технологической схемы..... | 71 |
| ГЛАВА IV. | Основные технико-экономические показатели разработки и рекомендации..... | 74 |
| | Выводы..... | 77 |
| | Список использованной литературы | 78 |
| | Приложение | 81 |

ВВЕДЕНИЕ

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономике в целом.

18 января состоялось заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященное итогам социально-экономического развития республики в 2013 году и важнейшим приоритетам экономической программы на 2014 год.

На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

В выступлении главы государства было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в мировой экономике, обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны.

В своем выступлении Ислам Каримов подчеркнул, что, не смотря на замедление темпов роста мировой экономики, в Узбекистане обеспечены динамика роста и макроэкономическая стабильность. Прирост ВВП Узбекистана в 2013 году составил 8 процент, объемы производства промышленности 8,8 процент, сельского хозяйства 6,8 процент, бюджет исполнен с профицитом, а внешнеторговое сальдо составило 1,3 млрд. долларов.

Доля промышленности в ВВП превысила 24 процент. Машиностроение и переработка металлов выросла на 121 процента, сфера стройматериалов на 113 процента. В 2013 году 26 тыс. субъектов предпринимательства начали деятельность, а всего их число достигло 190 тыс.

Экспорт, несмотря на целый ряд факторов неустойчивости на мировых рынках, также увеличился на 10,9 процент. 18 процент экспорта отправили за рубеж предприниматели.

В этом плане создание Фонда поддержки экспортной деятельности субъектов бизнеса и частного предпринимательства и его филиалов во всех регионах открыло новые возможности для завоевания внешних рынков. За короткий срок Фонд содействовал в подписании 153 контрактов на 56 млн. долларов.

Доля сельского хозяйства в ВВП Узбекистана снижается - в 2013 году этот показатель составил 16,6%, тогда как в 2000 году - почти треть. При этом производство молока и мяса по сравнению с тем же, 2000 годом увеличилась в более чем в 2 раза, овощей и картофеля - более чем в 3 раза.

Целенаправленная работа по реализации в полной мере конкурентных преимуществ отечественных предприятий-экспортеров, диверсификации структуры экспорта и активному освоению новых внешних рынков сбыта обеспечила в 2011 году прирост объемов экспорта на 10,9 процента, значительный размер продолжительного сальдо внешнеторгового баланса и рост золотовалютных резервов страны[1,2].

Реализуемые в стране реформа по формированию устойчивой и эффективной экономики в настоящее время дают свои положительные результаты. За короткий срок достигнуты значительные успехи в работе по глубокому структурному преобразованию в экономике, обеспечению роста доходов населения, усилению внешней торговли и инвестиционных процессов, реформированию сельскохозяйственной сферы, стабильному

развитию сферы малого бизнеса и частного предпринимательства, укрепления деятельности банковско-финансовой системы.

Однако, необходимо отметить, что наряду с позитивным влиянием интеграции и глобализации на мировую экономику, возникают и определенные противоречивые моменты. Так, неравномерное развитие экономик отдельных государств, усиление различия социально-экономического развития различных стран, экологических угроз, существенная разница демографического роста в отдельных государствах препятствуют стабильному развитию мирового хозяйства в качестве единой системы. Еще одна особенность этих процессов - происходящие социально-экономические изменения в одной отдельно взятой неизбежно оказывают влияние и на другие государства. Финансовый - экономический кризис, охвативший в настоящее время все мировое сообщество, в этом смысле проявляется в качестве негативного последствия процессов глобализации.

В связи с этим, при определении текущих и перспективных мероприятий по социально-экономическому развитию нашей республики, необходимо всесторонне учитывать воздействия последствий мирового финансово-экономического кризиса, именно с точки зрения воздействия этих процессов составлять и реализовывать программы экономического развития. Мероприятия такого плана широко и подробно изложены в работе Президента И.Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наиболее целевая сырьевой базой для развития нефтехимии и газохимического синтеза различных полупродуктов и мономеров являются природные газы (метан, этан, пропан и бутаны) которые легко разделяются довольно технологической газохимической чистотой.

На Шуртанском газо-химическом комплексе освоена технология паро-фазного пиролиза этана в этилен, который перерабатывается на различные марки полиэтилена, таким образом, создан основа для химического материаловедения (пленкам, трубам и изделия на их основе). При этом можно оценить основной позиции этого предприятия, как узла получения этилена-установки с его коммуникациями; пиролизной печи. От его удачной оптимальной и непрерывной работы зависит весь технологическая цепочка ШГХК.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является природный газ, этан и печь пролиза.

Предметом исследования считается этилен, пирогаз.

Основные задач и гипотезы. Разработка эффективного способа получение этилена и изучением возможности пиролизной печи.

Краткий литературный обзор. В литературном обзоре показана технологии стабилизации газоконденсата путём рециркуляция газового дегазации, стабилизации конденсата многоступенчатом дегазации, а фракционирования газоконденсата на установке сепарации газа получением растворители и моторного топливо. На сегодняшний день в

этом направлении ведутся в Институт общей и неорганической химии в лаборатории Газоконденсатов под руководством к.х.н. Алимовом А.

Методы использованные в исследовании. Фракционного состава в аппарате АРН-2, Условней вязкость, определения ароматических углеводородов, определения температуры вспышки в закрытом тигле, содержания серы сжиганием в лампе, наличия водорастворимых кислот и щелочей, определение кислотного числа.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований и полученных результатов разработана и реализована в ходе реконструкции технологическая схема, устойчиво работающая в широком диапазоне изменения фракционного состава исходного сырья.

Реализованная технологическая схема позволила:

1. стабилизировать обеспечение установки теплом за счет реализации рецикла высокотемпературного теплоносителя (ГК);
2. снизить энергетические затраты на разделение в среднем на ___ %, что соответствует снижению эксплуатационных затрат на _____ млн. сумов в год.

Цель работы. В связи с этим в настоящей работе рассматривается, результаты исследования возможности увеличения производства этилена в процесс паро-фазного пиролиза этана путем регулирования концентрационного соотношения парогазовой смеси и температуры пиролиза.

В соответствии с целью работы решаются следующие задачи:

- на основании изучения теории и практики термического разложения углеводородов из литературных первоисточников и вытекающих из них выводов определяется научно-практические направления работы;
- описанием полного перечня технологического цикла печи пиролиза;

- возможностью регулирования процессом на основании изменения параметров путем увеличения конверсии этана в этилен.

Научная новизна. Постановка вопроса и его все образное решение является новизной данной работы, т.к. впервые построенный по схеме «по месту сборки» пиролизный печь с его каталитическими змеевиками как вертикальных, так и радикальных являются уникальными имеющие ряда лицензионные базы многих зарубежных фирм. Поэтому подход этому должно быть особым т.е. технологические оснастки являются неприкосновенными и здесь мы можем вмешиваться только на технологические параметры с тем чтобы увеличить производства этилена.

Практическая значимость. Практическая ценность работы заключается в том что, по результатам работы имеется выдачи возможности рекомендации по условиям работы. Возможность регулирования параметров печи осуществлялся на основе изучения зависимости конверсии этана в этилен и выходом пирогаза и их составляющих при изменении температуры печи и соотношения парогазовой смеси.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОМ ПИРОЛИЗА ЭТАНА В ШУРТАНСКОМ ГАЗО-ХИМИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ

Нефтехимическая промышленность включает огромное количество процессов. Основным процессом нефтехимии, несомненно, является пиролиз, уровень развития которого во многом определяет возможности всей отрасли.

В индустриально развитых странах нефтехимическая промышленность, как правило, является ключевой отраслью, причем темпы ее развития превышают показатели роста экономики в целом. В США продукция нефтехимических и зависящих от них производств составляет четверть валового оборота страны, их экспорт превышает импорт на 12 млрд. долларов, и это при общей численности работающих чуть больше миллиона человек [1].

Мировой объем выпускаемых органических продуктов в мире увеличился за последние 45 лет в 100 раз, превысив 300 млн. т. Все области человеческой деятельности в той или иной степени связаны с нефтехимией, и в настоящий момент именно она оказывает наибольшее влияние на повседневную жизнь современного человека.

После приобретения независимости произошли огромные изменения в промышленной жизни Республики Узбекистан. В 2001 году в Кашкадарьинской области Узбекистана было введено в эксплуатации одно из крупнейших в мире предприятий газовой индустрии Шуртанский газо-химический комплекс. По своим технологическим и производственным

показателям аналога данному комплексу в странах СНГ не существует. Предприятий подобной мощности в мире всего семь, а в Азии Шуртанского газо-химический комплекс второй. Строительство Шуртанского ГХК- один из лучших проектов Национальной Холдинговой Компанией «Узбекнефтегаз» осуществленных в годы независимости нашей республики, - это результат плодотворного международного сотрудничества. Убедительным подтверждением тому является тот факт, что в реализацию этого крупнейшего проекта, внесли весомый вклад многочисленные зарубежные компании и фирмы, такие, как “ABB Lummus Global”, “Honeywell” (USA), “Fisher”, “Ermafa”, “T+G” (Germany), “Mitsui”, “NishoIwai”, “ Mitsui&Co.Ltd”, “Toyo Engineering”, “Nissho IwaiCorp” (Japan), “IFP”, Ipedex” (France), “Nova Chemicals” (Canada), “ABB Soimi”, “Renko” (Italy), “Союзвнештранс”, “ВНИИГаз”, “ЛУКОЙЛ” (Россия).

Шуртанский газо-химический комплекс сооружен на базе малосернистого месторождения Шуртан, с содержанием в составе пластового газа 4,12% мольных этана.

Производственные сооружения занимают площадь более 150 гектара.

До запуска Шуртанского ГХК природный газ в Узбекистане, как и в большинстве стран СНГ использовался исключительно как топливо. Технологии, применяемые на Шуртане, означают принципиально новый подход к использованию природных богатств и ресурсосбережению.

Технологическая часть включает в себя установку по очистке газа от кислых компонентов(CO_2 , H_2S) с раствором диэтанолamina, разделения газов (метан, этан, пропан, бутан и газоконденсат), завод по производству этилена, завод по производству гранулированного полиэтилена и Бутен -1.

Производственные мощности комплекса позволяют перерабатывать в год 3,9млрд. м³ природного газа и выпускать в год:

Полиэтиленовые гранулы - 125 тыс. тонн;

Сжиженный газ - 142 тыс. тонн;

Газа конденсат - 103 тыс. тонн;

Сера гранулированная - 4,8 тыс. тонн; а также

Товарного газа - 3,45 млрд. м³.

Шуртанский газо-химический комплекс предназначен для производства линейного полиэтилена в республике Узбекистан. Для производстве полиэтилена необходимо иметь высоко качественный мономер - этилена. Этиленовое производство оснащено в избирательным процессом пиролиза этана, в присутствии разбавляющего водяного пара с целью получения ценного полупродукта этилена. Сырьем для этой секции является смесь свежеполученного этанового сырья из блока газоразделения и рециркулируемого этана.

Впервые в истории Узбекистана 15 августа 2002 года, здесь Шуртанском газо-химическом комплексе был произведен первая партия линейного полиэтилена. Технология производства линейного полиэтилена была изобретена в 1950 году компанией DuPont и в 1953 году компанией Phillips Petroleum. Для полимеризации этилена в этой технологии используется металлорганические катализаторы на основе катализаторов Циглера Натты, которые получили Нобелевскую премию за свои открытия в области катализаторов.

Процесс полимеризации происходит в жидкой фазе. Растворителем этого процесса является циклогексан, который является очень стабильным, не подвергается к реакции полимеризации и не образует никаких побочных продуктов. Сырье для реакции этилен и бутен-1 (в качестве со-мономера) производятся здесь же, что делает

Низкая стоимость производства – низкая стоимость сырья, такого как коммерческий сорт этилена, водорода и бутена-1.

Полиэтилен Шуртанского ГХК позволяет производить широкий спектр полиэтиленовой продукции для внутреннего рынка, а также составляет прекрасный потенциал для экспорта.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОД

Пиролиз (от греч. *pyr* - огонь, жар и *lysis* - разложение, распад), превращение органических соединений в результате деструкции их под действием высокой температуры. Обычно термин используют в более узком смысле и определяют пиролиз как высокотемпературный процесс глубокого термического превращения нефтяного и газового сырья, заключающийся в деструкции молекул исходных веществ, их изомеризации и др. изменениях (см. также Крекинг). пиролиз- один из важнейших промышленных методов получения сырья для нефтехимического синтеза. Целевой продукт пиролиз- газ, богатый непредельными углеводородами: этиленом, пропиленом, бутадиеном. На основе этих углеводородов получают полимеры для производства пластических масс, синтетических волокон, синтетических каучуков и др. важнейших продуктов[2].

Первые заводы пиролиз были построены в России (в Киеве и Казани) в 70-х гг. 19 в. пиролиз подвергали преимущественно керосин с целью получения газа для освещения. Позднее была доказана возможность выделения из смолы, образующейся при пиролиз, ароматических углеводородов. Пиролиз получил широкое развитие во время 1-й мировой войны 1914-18, когда возникла большая потребность в толуоле - сырье для производства тротила (тринитротолуола).

Сырьё для пиролиз весьма разнообразно: от газообразных углеводородов (этана, пропана) до тяжёлых дистиллятов и сырой нефти. Однако основная масса перерабатываемого пиролиз сырья представлена

газообразными углеводородами и бензинами. Эти виды сырья дают наибольшие выходы целевых продуктов при наименьшем коксообразовании. Основное распространение получили в промышленности пиролизные установки трубчатого типа. Сырьё (например, бензин) проходит через паровой подогреватель, смешивается перед поступлением в печь с перегретым водяным паром и подвергается в печи дальнейшему нагреванию и пиролитическому разложению. Конечная температура реакции (на выходе из печи) составляет 750-850⁰С. Высокие температуры, короткое время пребывания сырья в зоне реакции и разбавление сырья водяным паром способствуют преимущественному расщеплению с образованием значительного количества газа. Наряду с газом образуется и побочный жидкий продукт пиролиз- смола. Выход смолы для газового сырья в среднем 5%, для бензинов - около 20% (по массе). Для прекращения реакций пиролиз парогазовая смесь, выходящая из печи, подвергается быстрому охлаждению в смесителе - так называемом закалочном аппарате (путём прямого контакта с водяным конденсатом, который при этом испаряется). Дальнейшее охлаждение проходит в котле-утилизаторе, где вырабатывается пар высокого давления. Частично охлажденная парогазовая смесь после котла-утилизатора проходит масляную промывку для удаления частиц сажи и кокса и из неё выделяется тяжёлая часть смолы. Облегчённая парогазовая смесь подвергается дальнейшему охлаждению с последующим отделением водного и лёгкого углеводородного конденсата от собственно газов ПИРОЛИЗ, которые направляются на газофракционирующую установку для выделения этилена и пропилена.

Смола пиролиз характеризуется высокой концентрацией ароматических углеводородов - бензола, толуола, нафталина и др., а также содержит непредельные углеводороды, в том числе циклопентадиен - сырьё для синтеза многих органических продуктов. Компоненты смолы используются для производства высокооктанового бензина, ароматических

углеводородов, связующих веществ (кумароноинденовых смол), электродного нефтяного кокса[3].

Пиролиз нефти и др. наиболее тяжёлых видов сырья сопровождается значительными отложениями кокса и нуждается в специальном аппаратурном оформлении. Разработаны модификации пиролиз с использованием циркулирующего теплоносителя. Это позволяет интенсифицировать процесс, сжигая образующийся кокс внутри системы (если применяется твёрдый теплоноситель - кварцевый песок, нефтяной кокс), либо значительно снизить коксоотложение (при газовом теплоносителе, например водяном паре). С целью улучшения технико-экономических показателей пиролиз разрабатывается технология каталитических процессов. Осуществление пиролиз газообразного сырья при температурах около 1200°C способствует более глубокому превращению сырья: основным продуктом пиролиз является в этом случае ацетилен (сырьё для производства хлоропренового каучука, ацетальдегида и др.). Основу сырьевой базы современной нефтехимии - этилен получали сначала из коксового газа, дегидратацией этанола и даже гидрированием ацетилена. Такая ситуация сохранялась во многих странах до конца второй мировой войны. Однако, по мере того как потребность в этилене росла, его производство стало все больше определяться пиролизом нефтяных фракций (легкого бензина, нефти, газойля) и попутного газа. Первые промышленные установки появились сначала в США. В 1920 году "Union Carbide" и "Carbon Co" построили пилотную установку пиролиза этана и пропана, они же впоследствии разработали и пиролиз газойля[4]. В Западной Европе и Японии пиролиз получил заметное развитие лишь после окончания второй мировой войны, хотя еще в 1942 году "British Celanese" соорудила первую западноевропейскую установку пиролиза газойля мощностью 6000 т этилена в год. В 1946 году "Shell Chemical" закончила строительство первого нефтехимического комбината в Станлоу, где в качестве сырья пиролиза использовали газы стабилизации нефти. К

1950 году средняя мощность строящихся установок пиролиза возросла от 10 до 50 тыс. т этилена в год, к 1982 году - до 450 тыс. т. В России многотоннажное производство этилена начали осваивать в конце 40-х годов, но резкий рост мощностей произошел в период 1965-1976 годов. Его логическим завершением явился пуск комбинированной установки "Этилен-450" в Нижнекамске (выпускающей также 200 тыс. т пропилена, 180 тыс. т бензола и 54 тыс. т бутадиена в год)[5].

Достижения химического машиностроения, металлургии, прогресс инженерной и химической мысли позволяют достигать мощности 750 тыс. т этилена в год и выше с одной установки. Но, как правило, при выборе этого показателя большое влияние оказывают такие конъюнктурные соображения, как размеры потенциального рынка сбыта, природа сырья и стоимость его транспортировки, колебания спроса и т.д. Так, среди установок, введенных в строй за последнее время, кроме гигантов по 680 тыс. т в год (обе в Техасе) или 600 тыс. т в год (Антверпен и Ишихара), почти у половины мощность не превышает 350 тыс. т.

Пиролиз проводится при высоких температурах, находящихся в пределах 800-900 °С и вызывающих "расщепление" этана до непредельных углеводородов. Процесс пиролиза можно выразить через следующие уравнения:

- | | | |
|-----|---|--------------------|
| 1. | $C_2H_6 \rightarrow CH_3^+ CH_3$ | метильный радикал |
| 2. | $C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$ | этиловый радикал |
| 3. | $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ | радикал водорода |
| 4. | $C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_3H_7 + H$ | пропиловый радикал |
| 5. | $H + H \rightarrow H_2$ | водород |
| 6. | $H + CH_3 \rightarrow CH_4$ | метан |
| 7. | $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$ | этилен |
| 8. | $H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$ | этан |
| 9. | $C_2H_4 + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + C_3H_6$ | пропилен |
| 10. | $C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_3H_8$ | пропан |



Как видно из приведённых уравнений, пиролиз этана представляет собой комбинацию молекулярных реакций со свободными радикалами. Только (3) и (7) реакции, из всех указанных, в нашем случае являются целевыми реакциями процесса пиролиза, все остальные уравнения описывают получение побочных продуктов.

Пиролиз - это эндотермический процесс, протекающий с поглощением тепла при расщеплении предельных углеводородов. Опыт эксплуатации печей пиролиза свидетельствует, что температура на выходе печи влияет на конверсию. Однако, для проверки температуры на выходе и уровня конверсии должен выполняться анализ выходящего потока, так как термопары печи пиролиза работают в очень жестких условиях, и их показания постепенно меняются в связи с их старением или окислением металла. Как анализаторы, так и термопары, должны проверяться регулярно, чтобы была уверенность, что полученные данные являются непротиворечивыми[6]. Определить аналитический выход этилена на всё количество сырья трудно. Для каждого данного состава сырья соотношение этилен/этан или метан/этилен может быть точным показателем выхода этилена при различной степени конверсии. Поэтому на практике конверсия регулируется путем изменения нагрева печи для поддержания заданной температуры на выходе змеевика и/или заданного соотношения, показываемого анализатором потока, выходящего из печи пиролиза. Более высокая температура на выходе означает более высокую степень конверсии и наличие следующего влияния на выход продукта при одном прохождении:

| Компонент | Пиролиз этана |
|-----------|---------------|
| Водород | Возрастает |
| Метан | Возрастает |
| Ацетилен | Возрастает |

| | |
|--------------------------|-----------------------|
| Этилен | Возрастает |
| Этан | Понижается |
| Метилацетилен /пропадиен | Возрастает |
| Углеводороды C3 | Возрастает/Понижается |
| Углеводороды C4 | Возрастает |

Выход каждого змеевика оборудован двумя термоэлектрическими датчиками, чтобы предотвратить влияние выхода из строя одного датчика на управление печью пиролиза.

Наиболее важные моменты регулировки температуры на выходе змеевиков, путём изменения подачи интенсивности топлива следующие:

Индивидуальные температуры на выходе змеевиков измеряются и усредняются.

Среднее значение сравнивается с заданным значением температуры на выходе змеевиков.

Поток топлива в подовые горелки регулируется с помощью QIC, который устанавливает давление топлива, обеспечивающее равенство средней температуры на выходе змеевиков заданному значению.

Настенные горелки настроены на базисную нагрузку при заданном давлении.

Определяется разница между каждым измеренным значением температуры на выходе змеевиков и средним значением температуры. Сырьё в каждый змеевик корректируется так, чтобы свести разницу к нулю, т.е. для выравнивания температур на выходе змеевиков используется балансирующий контроль.

Потоки сырья суммируются. Сумма сравнивается с заданным значением полного расхода сырья. Поток в каждый змеевик пропорционально регулируется, чтобы суммарный расход сырья соответствовал заданному значению. Это влияет на температуру на выходе змеевиков, по которой регулируется сжигание топлива в печи пиролиза.

Имеется регулятор, в котором используется число Воббе. Он предназначен для автоматической регулировки давления топлива для

компенсации колебаний молекулярной массы (состава топлива, теплосодержания).

Другими важными рабочими параметрами, которые влияют на конверсию и избирательность пиролиза, являются время пребывания материала в печи и парциальное давление углеводородов. Чем дольше продукты реакции остаются в змеевике радиационного нагрева, тем больше вероятность их разложения до газов, богатых водородом, и жидкого топлива, бедного водородом. Таким образом, малая продолжительность пребывания в печи наиболее желательна, и этот параметр является наиболее важным параметром проекта.

Парциальное давление углеводородов имеет большое влияние на избирательность. Чем ниже парциальное давление, тем избирательнее пиролиз. При данной геометрии змеевика переменными, которые прямо влияют на время пребывания в печи и парциальное давление, являются - интенсивность подачи сырья, доля водяного пара разбавления и суммарное давление на выходе змеевиков. Интенсивность подачи сырья и водяного пара, превышающая проектную, снижает продолжительность пребывания в печи, но увеличивает падение давления и, вследствие того, парциальное давление углеводородов. Отрицательное влияние повышенного парциального давления может ликвидировать преимущества, которые дает снижение продолжительности пребывания в печи. Повышенная интенсивность подачи также приведет к повышению температуры металла труб из-за более напряженного режима работы. Суммарное давление на выходе змеевиков, превышающее проектное, ведет к увеличению продолжительности пребывания материала в печи, а также росту парциального давления углеводородов, и поэтому оно нежелательно. Давление на выходе змеевиков печи зависит от давления всасывания компрессора пирогаза, перепада давления в первичных и вторичных ЗИА, транспортирующей линии и закалочной колонне.

Как уже отмечалось, одной из переменных, которая прямо влияет на время пребывания сырья в печи пиролиза, является доля водяного пара разбавления. Рекомендуемое для использования количество водяного пара разбавления указано ниже в виде весового соотношения с сырьём (водяной пар/этан), и равно 0,3. Данное соотношение подобрано таким образом, чтобы обеспечивалось дросселирующее действие трубок Вентури.

2. КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПИРОЛИЗА И ИХ МЕХАНИЗМ

Одним из перспективных направлений развития процесса пиролиза является применение гетерогенных катализаторов, позволяющих увеличить скорость реакций разложения исходных углеводородов и образования низших олефинов, бутадиен 1,3 и других продуктов. В условиях гетерогенно-каталитического пиролиза достигается, как было показано российскими исследователями, повышение селективности процесса по олефинам и более высокие, чем при термическом пиролизе, выхода этилена за проход [7]. Кроме того, по сравнению с термическим пиролизе за счёт ускорения реакций разложения углеводородов применение катализаторов позволяет достигать при равных температурах более высокие степени превращения или при более низких температурах равные степени превращения. Благодаря этому снижается удельное потребление энергии. Сведения о работах по исследованию процесса каталитического пиролиза, опубликованные до 1978 г., систематизированы в обзоре [8].

В ходе разработки каталитического пиролиза исследовано влияние большого числа гетерогенных и гомогенных катализаторов. В условиях гетерогенно-каталитического пиролиза, как было показано советскими исследователями [9], происходит увеличение селективности процесса и степени превращения сырья (выхода этилена). Результаты многочисленных работ, выполненных ими, позволили выявить каталитическую активность ряда соединений: оксидов металлов

переменной валентности, оксидов и алюминатов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также некоторых алюмосиликатов. Обычно их наносят на носители, в качестве которых применяют пемзу, модификации оксидов алюминия и циркония, корунд, аморфные и кристаллические цеолиты. Из множества проверенных катализаторов пиролиза лучшие результаты получены при использовании метаванадата калия, оксидов индия, кальция и магния, некоторых цеолитов[10]. Так, например, применение ванадата калия на синтетическом корунде, оксидов индия и калия на пемзе позволяет почти на 10% увеличить выход этилена по сравнению с результатами термического пиролиза высокой жесткости при сохранении выхода пропилена на прежнем уровне. Варьируя состав катализатора, возможно значительно изменять выход бутадиена. На отдельных катализаторах было исследовано влияние природы сырья, а при пиролизе индивидуальных олефинов высказаны предположения о возможных вариантах механизма каталитического пиролиза. Установлена специфическая роль водяного пара, взаимодействующего с поверхностью катализаторов. На опытных установках проведено исследование влияния коксообразования на каталитическую активность и отработаны условия регенерации катализатора, способного работать до 200 ч (количество водяного пара около 75% по массе). Расчеты показали высокую эффективность каталитического пиролиза, приводящего к снижению на 10-12% себестоимости низших олефинов.

В качестве гомогенных инициаторов реакций пиролиза изучён и предложен ряд веществ: галогены и галогенсодержащие вещества, а также органические пероксиды и пероксид водорода[11,12], сера и серосодержащие вещества [13], водород и соединения, образующие при термическом разложении водород[14] и ряд других.

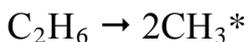
В настоящее время центр исследований этого направления из России перемещается в Японию. В 1995 году там начата разработка нового

проекта энергосберегающего способа получения этилена из нефти низкотемпературным каталитическим пиролизом с целью замены традиционного энергоемкого процесса. Полагая, что на его создание потребуется 10 лет, стоимость предстоящих работ оценили в 192 млн. долларов. Основой разработки остается выбор катализатора, отвечающего совокупности всех требований процесса. Переход от существующей технологии к каталитическому пиролизу позволит сэкономить 200 тыс. м³ топлива (30% энергозатрат) на 1 млн. т этилена.

В качестве гомогенных инициаторов первичных реакций пиролиза был исследован широкий круг соединений. Целью их применения являлось снижение жесткости процесса при сохранении (увеличении) селективности и выхода по этилену. По различным причинам одни из самых активных инициаторов - пероксид водорода (высокая стоимость добавки) и хлороводородная кислота (проблемы коррозии) не получили практического применения. Отмечено положительное влияние некоторых кислородсодержащих органических соединений (кислоты, спирты, отходы различных производств, содержащие смеси этих и других окисленных углеводов) на выход этилена, возрастающее с "утяжелением" исходного сырья.

Образование свободных радикалов.

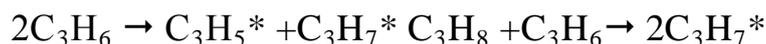
Свободные радикалы могут образоваться в процессах термического разложения из молекул исходного углеводорода, чаще всего при разрыве связи С – С, например при пиролизе этана.



Практически разрывом связи С – Н в качестве первичного акта пиролиза можно пренебречь. Энергия разрыва связей С – С и С – Н в молекулах алканов не одинакова для всех однородных связей и несколько изменяется в зависимости от строения молекулы и положения в ней связи [15]. В молекулах олефинов и ароматических углеводородов связи С – С, С – Н, соседние с двойной связью, значительно прочее, чем таковые в

молекулах алканов, а такие же связи в положении через одну от двойной (сопряженные связи, или связи в β -положении) сильно ослаблены по сравнению с такими же связями в молекулах алканов.

Радикалы могут образоваться не только при мономолекулярных, но и при бимолекулярных реакциях из молекул олефинов в реакциях диспропорционирования либо из молекул алканов и олефинов в реакциях, обратных диспропорционированию, например

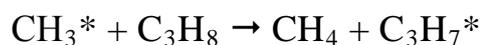


Чем ниже температура и выше давление в реакционной системе, тем выше соотношение скоростей би- и мономолекулярного маршрутов образования радикалов. При некоторых условиях (низкая температура) образование радикалов по бимолекулярной реакции проходит с большей скоростью, чем по мономолекулярному процессу.

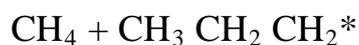
Соотношение энергий разрыва различных связей С-С и С-Н в молекулах реагирующих углеводородов определяет скорость реакций радикалов по тем или иным направлениям, количество образующихся различных радикалов и в итоге состав продуктов реакции.

Ниже рассмотрены основные реакции радикалов, протекающие в реакторах пиролиза.

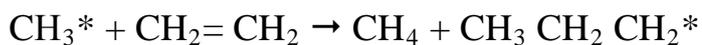
Реакции замещения (отрыв атома водорода)



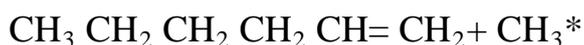
В зависимости от соотношения величин энергии активации отрыва атомов, занимающих в молекуле разное положение, скорость отрыва этих атомов различна, что определяет структуру образующихся радикалов и в дальнейшем – состав продуктов распада молекул. Так, в результате взаимодействия радикала с пропаном могут образоваться радикалы C_3H_7^* , отличающиеся положением свободной валентности:



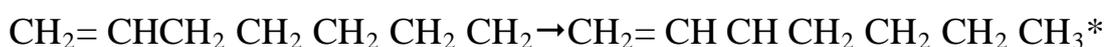
Реакции присоединения. Радикалы могут присоединяться к молекулам ненасыщенных углеводородов по кратной связи, например



Реакции распад. Практически исключительное направление распада радикалов наблюдается по связи, находящейся в β -положении относительно атома углерода, обладающего свободной валентностью. В результате распад образуется молекула ненасыщенного углеводорода и радикал меньшей молекулярной массы, чем исходный, в частности, например:



Реакции изомеризации. Изомеризация радикала предоставляет собой внутримолекулярный отрыв атома водорода активным атомом углерода,, обладающим свободной валентностью:



Реакции изомеризации протекают через промежуточное состояние – циклические активированные комплексы.

Реакции рекомбинации. Это реакции присоединения двух радикалов, например $2\text{C}_2\text{H}_5^* \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$. Энергия активации реакции близка к нулю, но в случае рекомбинации двух атомов водорода и, возможно, атома водорода и радикала CH_3^* рекомбинация происходит только в результате тройного столкновения, причем роль третьей сталкивающейся частицы заключается в отводе части энергии, выделяющейся при образовании связи.

Реакции диспропорционирования.

Диспропорционирование (перераспределение водорода) происходит в результате взаимодействия двух молекул олефинов или двух радикалов, например:



энергия активации этих реакции также близка к нулю. Но так как концентрации радикалов при термическом пиролизе обычно значительно меньше, чем углеводородных молекул, скорости реакции рекомбинации и диспропорционирования и роль их в образовании конечных продуктов (в реакционном объеме) обычно невелика [16].

Алканы. Термическое разложение алканов является чисто радикально-цепным процессом и протекает согласно механизму Райса - Герцфельда-Косякова [17]. Пиролиз одного из простейших представителей алканов – этан включает следующие основные реакции[18]:

Таблица 1.

| Химическая формула | E, ккал/моль |
|---|--------------|
| $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^*$ | 87,5 |
| $CH_3^* + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^*$ | 16,5 |
| $C_2H_5^* \rightarrow C_2H_4 + H^*$ | 40 |
| $H^* + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^*$ | 9,7 |
| $H_2 + C_2H_5^* \rightarrow C_2H_6$ | 0 |

При пиролизе любых насыщенных, нециклических углеводородов нормального или изомерного строения стадией зарождения цепи является распад на два радикала с разрывом связи C – C:

При пиролизе алканов изо- строения наиболее вероятен разрыв связи между первичным и третичным атомами и, наконец, наименее вероятен разрыв связи между двумя вторичными атомами углерода [19]. Образовавшиеся радикалы, большие, чем CH_3 и C_2H_5 , как правило, распадаются с разрывом ослабленной связи C-C, находящейся в положении к атому C, обладающему свободной валентностью.

Если возможны два направления распада алкильного радикала нормального строения с образованием алкильных радикалов разной молекулярной массы, то с большей скоростью происходит распад с

образованием большего радикала, который, в свою очередь, может подвергаться дальнейшему распаду. Распад радикала с отрывом атома водорода, если в структуре радикала имеется связь С - С в β-положении, в условиях пиролиза практически незначителен [20]. Если такой связи в радикале нет (изопропил- и изобутил-радикалы), то разрывается связь С-Н у атома С, соседнего с атомом углерода, обладающим свободной валентностью.

В результате разрыва связи С - С алкил радикала в β-положения к ненасыщенному атому С получается этилен (или более высокомолекулярный олефин, например пропилен, изобутен, и т.д.) и меньший алкил радикал, который, свою очередь, подвергается дальнейшему разложению аналогичным путем, до тех пор, пока не образуются радикалы CH_3^* или C_2H_5^* и H^* . радикал C_2H_5^* в значительной степени также разлагается на C_2H_4 и H^* , но частично реагирует, как правило, с молекулой исходного вещества:



Радикалы CH_3^* и H^* реагируют аналогично. При этом вероятность отрыва атома водорода у первичного, вторичного и третичного атомов С не одинакова.

Относительные скорости реагирования названных радикалов с отрывом первичного I (приняты за единицу), вторичного II и третичного III атомов водорода в зависимости от температуры реакции приведены ниже [21] получающиеся при этом вторичные и третичные алкилрадикалы распадаются с образованием олефина (соответственно с прямой или разветвленной цепочкой в молекуле) и меньшего радикалов. первичные радикалы в случае пиролиза н.- алканов дают этилен и меньший радикал: меньше радикалы распадаются далее, как показано выше.

Таблица 2.

| | | | |
|--|---|----|-----|
| | I | II | III |
|--|---|----|-----|

| | | | |
|--------|---|-----|------|
| 300°С | 1 | 3.0 | 3.5 |
| 600°С | 1 | 2.0 | 10.0 |
| 1000°С | 1 | 1.6 | 5.0 |

В схеме реакций пиролиза алканов учитывают изомеризацию первичных радикалов во вторичные через промежуточные эндотермичны (20-30 кДж/моль) [22], следовательно, с повышением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что способствует увеличению скорости образования этилена.

Образование и отложение кокса. Кокс может образовываться путем конденсации и дегидроконденсации алкенов и ароматических углеводородов, получившихся на первичных стадиях реакции [23], либо в результате разложения исходных углеводородов непосредственно или через промежуточные радикалы (например, CH_3^* , $:\text{CH}_2$) на углерод и водород [24]

В первом варианте имеющиеся в реакционном объеме алкены и ароматические углеводороды подвергаются реакциям конденсации, поликонденсации и дегидрополиконденсации с образованием поликонденсированных ароматических углеводородов [25]. В результате реакций конденсации образуются плоские структуры (крупные молекулы) из углеродных атомов. Молекулы могут конденсироваться на поверхности реакционной системы постепенно, образуя за счет дегидрогенизации пироуглерод (кокс), или могут образовать в газовой фазе стабильные жидкие капли (зародыши кокса), которые оседают в дальнейшем на поверхности либо формируют частицы кокса в объеме, уносимые далее из зоны реакции потоком пирогаза [26].

В некоторых работах поддерживается представление о другом пути образования кокса – непосредственном разложении исходных углеводородов или простейших продуктов их дегидрирования (например ацетилен) на поверхности реактора или коксового отложения. Так, на

основании экспериментальных исследований был сделан вывод, что кокс при пиролизе углеводородов образуется в основном при прямом разложении углеродных молекул (исходных или образовавшихся из них) при взаимодействии их со свободными от водорода активными центром углеводородной поверхности, имеющими свойства, аналогичные свойствам радикалов [27]. Такая же точка зрения высказана в монографии, обобщающей большой цикл работ ее автора. Однако химизм и пути коксообразования наиболее рационально могут быть объяснены на основе представлений о различии условий и соответственно физико-химических процессов в различных коксообразующих системах и даже в разных точках одной системы. [28].

Так, на основе эксперимента сделан вывод, что кокс, отлагающийся в реакторе пиролиза, может образоваться двумя путями:

А) гетерогенным разложением молекул углеводородов на стенке реактора или на частицах металла, извлеченных из металлической поверхности и остающихся на поверхности растущего слоя кокса,

В) при реакциях присоединения в объеме реактора, которым особенно благоприятствуют полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в сырье (например, газойлевой фракции).

В пользу представления о двух различных путях образования кокса при пиролизе углеводородов свидетельствует, в частности, разнообразие типов и структур кокса, формирующегося при термическом разложении жидких и газообразных углеводородов. При температурах промышленного пиролиза – от 650 до 900^oC - может формироваться кокс трех типов [29], отличающихся строением (макроструктурой): волокнистый нитевидный ленточной (дендрит) или игольчатый, слоистый анизотропный, образующий прочную пленку, и аморфный («пушистый»), изотропный, образующий относительно непрочную пленку черного цвета.

Количественное соотношение двух путей образования кокса зависит от условия ведения процесса (структура и парциальное давление паров

исходных углеводородов, температура реакции, состояние стенок реактора и др.). Кокс, образованный каталитическими реакциями (нитевидный), очевидно, преобладает при относительно низких температурах и на ранних стадиях процесса. При более высоких температурах и значительных степенях превращения исходного сырья, по-видимому, возрастает значение конденсационного механизма (получается слоистый анизотропный и аморфный изотропный кокс), причем тип кокса зависит от парциального давления углеводородов, от свойств поверхности, на которой кокс отлагается, строения исходных углеводородов, температуры и ряда других факторов. С увеличением парциального давления углеводородов повышается доля образующегося аморфного кокса [30]. Только такая компоновка змеевиков и ЗИА возможна в данной печи, так как любой коллектор пирогаза резко увеличит время реакции

3. ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ПОЛУЧЕНИЕ МОНООЛЕФИНОВ.

Промышленная органическая химия прошла длинный и сложный путь развития, в ходе которого ее сырьевая база изменилась кардинальным образом. Начав с переработки растительного и животного сырья, она затем трансформировалась в угле- или коксохимию (утилизирующую отходы коксования угля), чтобы в конечном итоге превратиться в современную нефтехимию [31], которая уже давно не довольствуется только отходами нефтепереработки. Для успешного и независимого функционирования ее основной отрасли - тяжелого, то есть крупномасштабного, органического синтеза [32] был разработан процесс пиролиза [33], вокруг которого и базируются современные олефиновые нефтехимические комплексы.

В основном они получают, а затем и перерабатывают низшие олефины и диолефины. Сырьевая база пиролиза может меняться от попутных газов до нефти, газойля и даже сырой нефти. Предназначавшийся вначале лишь для производства этилена, этот процесс

теперь является также крупнотоннажным поставщиком пропилена, бутадиена, бензола и других продуктов

Преимущества технологии Sclairtech заключается в следующем:

Гибкость и многофункциональность—небольшой переходный период и превосходный контроль пластиковых свойств, означает, что более 100 реакторных сортов могут быть произведены на одной линии;

Качество продуктов—высоко пластичный, консистентный, однородный продукт с небольшим содержанием геля и хорошо дисперсированными добавками;

Стабильный реактор—безопасная работа с контролируемым отключением и повторным включением; В течение 30 лет в сырьевой базе мировой нефтехимии ведущая роль принадлежит низшим олефинам—этилену и пропилену. Основным источником их производства служит процесс термического пиролиза углеводородов водяным паром. Именно установках пиролиза получают сегодня первичные продукты, обеспечивающие сырьем производства пластических масс, синтетических смол, каучуков и волокон. В нашей стране накоплен и накапливается значительный опыт в области эксплуатации отечественных и зарубежных установок, разработки и освоения новых технических решений по системам пиролиза различных углеводородов.

В настоящее время нефтехимический потенциал промышленно развитых государств определяется объемами производства низших олефинов. Мировое производство этилена и пропилена (без учета СНГ) составило в 1984г. соответственно 35,4 и 18,6 млн.т, в 1989 г. производство этилен достигла 40-42 млн. т [35]. Практически весь этилен получают в процессе термического пиролиза. Этот процесс предоставляет собой модификацию термического крекинга нефтепродуктов, развитие которого с применением трубчатых печей началось в 10-20-х гг. на нефтеперерабатывающих заводах США. Первые промышленные синтезы

современной нефтехимии было осуществлены на основы этилена и пропилена, выделенных из газов крекинга.[36]

Первые установки термического пиролиза в трубчатых печах, специально предназначенные для производства низших олефинов, было сооружены в США в 30-х гг. в странах Западной Европы, Японии и Россия они появились в 40-50-х гг. В 60-е годы в технологическую схему производства низших олефинов был внесен ряд важных усовершенствований. Углубление знаний основных закономерностей процесса позволили перейти к новым конструкциям печей, с применением которых был осуществлен пиролиз при высоких температурах и малом времени пребывания сырья в реакционной зоне. Освоение жестких режимов процесса в печах с вертикально расположенными трубами резко повысило удельные выходы этилена. В технологическую схему был введен, так называемый, узел «закалки» пирогаза, что позволило использовать тепло продуктов пиролиза для выработки пара сверх высокого давления. Наличие на установках пара собственного производства обеспечило на стадии сжатия пирогаза экономически эффективную замену компрессоров с электрическим приводом на турбокомпрессоры. Абсорбционные схемы газоразделения было вытеснены конденсационными, на которых стали вырабатывать высококачественные низшие олефины, удовлетворяющие жестким требованиям производства полимерных материалов.

Структура сырья для пиролиза в целом по странам мира характеризуется разнообразием. Пиролизу в тех или иных количествах подвергают этан, пропан, бутан, бензины и газойли. В результате термического разложения этого сырья получается продукты с различными выходами. При выборе сырья пиролиза учитывают соотношения потребностей в получаемых продуктах ,но важнейшим фактором ,формирующим сырьевую базу, остаётся доступность тех или иных фракций переработки нефти и газа[37].

До последнего времени сохраняется заметное различие в структуре сырья пиролиза, с одной стороны, - для США, с другой, - для стран Западной Европы и Японии. В США до 70% общего объема этилена вырабатывается из газообразных углеводородов, преимущественно из этана, природного и попутных газов. В странах Западной Европы и Японии, напротив, 85-98% этилена производится пиролизом бензинов и газойлей, а доля газообразного сырья незначительна [38].

Решающая роль в формировании структуры сырьевой базы принадлежит наличию ресурсов и способам переработки нефти и газа. На сырьевую базу нефтехимии влияют особенности топливно-энергетических балансов по странам и регионам, соотношение спроса на моторные и котельные топлива, а также на дизельное топливо и автомобильный бензин.

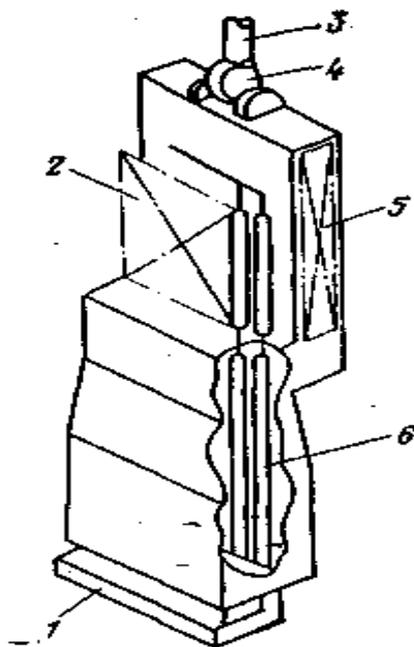


Рисунок 1. Схема печи «Millisecond» 1-подовые горелки: 2- система закалочных-испарительных аппаратов первой ступени, 3-дымовая труба, 4-дымосос, 5-конвекционная зона, 6-многопоточный змеевик

В США по сравнению с другими странами рано сложилась развитая газоперерабатывающая промышленность, которая и в настоящее время обеспечивает потребности нефтехимии легким углеводородным сырьем-этаном, сжиженными газами. Значительные количества нефтехимического сырья в виде углеводородов C_2-C_4 образуются во вторичных процессах нефтепереработки США, ориентированной на максимальный выпуск автомобильных бензинов. В современной структуре сырья производства этилена в этой стране 45% приходится на долю этана, 22%-пропана и бутана, 33%-бензина и газойля [39]. Схема печи «Millisecond» показана на рис. 1

Все достоинства и недостатки печи USC присущи печи «Millisecond» в еще большей степени. Селективность процесса в ней выше, чем селективность в любых других печах. В табл. 1. приведены выходы продуктов при пиролизе бензина в обычных печах при $\tau=0,5$ с и в печи «Millisecond».

Выход продуктов пиролиза бензина (%) в печах различной конструкции при разной жесткости процесса стенами топочной камеры.

Таблица 3.

| Продукт | Тип печи и жесткость пиролиза | | | | |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| | Обычная, жесткость высокая* | «Millisecond», жесткость умеренная* | Обычная, жесткость высокая** | «Millisecond», жесткость умеренная** | «Millisecond», жесткость высокая** |
| H_2 | 0,9 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,2 |
| CH_4 | 15,8 | 14,9 | 17,0 | 12,8 | 15,2 |
| C_2H_2 | 0,4 | 0,9 | 0,7 | 0,7 | 1,3 |
| C_2H_4 | 28,6 | 32,2 | 28,5 | 29,0 | 31,8 |
| C_2H_6 | 3,9 | 3,0 | 3,8 | 3,2 | 2,8 |
| C_3H_4 | 0,7 | 1,3 | 0,6 | 1,0 | 1,2 |
| C_3H_6 | 15,0 | 14,3 | 11,6 | 15,0 | 11,6 |
| C_3H_8 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,3 |
| C_4H_6 | 4,4 | 5,6 | 3,7 | 5,4 | 4,7 |
| C_4H_8 | 4,2 | 3,8 | 2,7 | 4,5 | 2,2 |
| C_4H_{10} | 0,5 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | - |

| | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| ΣC_{5+} | 25,2 | 22,2 | 29,9 | 26,8 | 27,7 |
|-----------------|------|------|------|------|------|

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 [40]. Однако несмотря на то, что промышленный прототип печи начали эксплуатировать в 1972-1973 гг. [41], до последнего времени [42] не было сообщений об эксплуатации или проектировании этиленовых установок с этими печами. По видимому, имеются эксплуатационные трудности, в частности быстрая коксуемость труб. Так, при пиролизе газойля пробег печи составляет ≈ 7 сут. [43].

Исследования по пиролизу жидкого сырья показали, что профиль температуры потока по длине змеевика влияет на соотношение выходов продуктов. В печах с одной топочной камерой (однокамерных) профиль температуры может регулироваться только в том случае, если разные участки змеевика обогреваются отделенными горелками. Обычно это имеет место в печах с длинным змеевиком (печи концентрации Гипрокаучук при нагрузке 15 т/ч) или в печах, где начальные участки нескольких змеевиков находятся в одной части топочной камеры, а конечные – в другой (печь фирмы «Selas»). Но при постоянном стремлении к сокращению времени пребывания потока в змеевике принцип зонного регулирования температуры [44] не нашел широкого применения. В змеевиках типа SRT он вообще невозможен, так как одна горелка облучает разные по длине участки змеевика. Фирмой «Kellogg» в конце 60-х годов была разработана промышленная трехкамерная печь, в которой четко регулируется температура по длине змеевика [45]. Однако в промышленной практике эта печь использования не нашла. Большинство фирм пошло по пути конструирования змеевика такой конфигурации,

когда необходимый профиль обеспечивался за счет равномерной подачи топлива на все горелки.

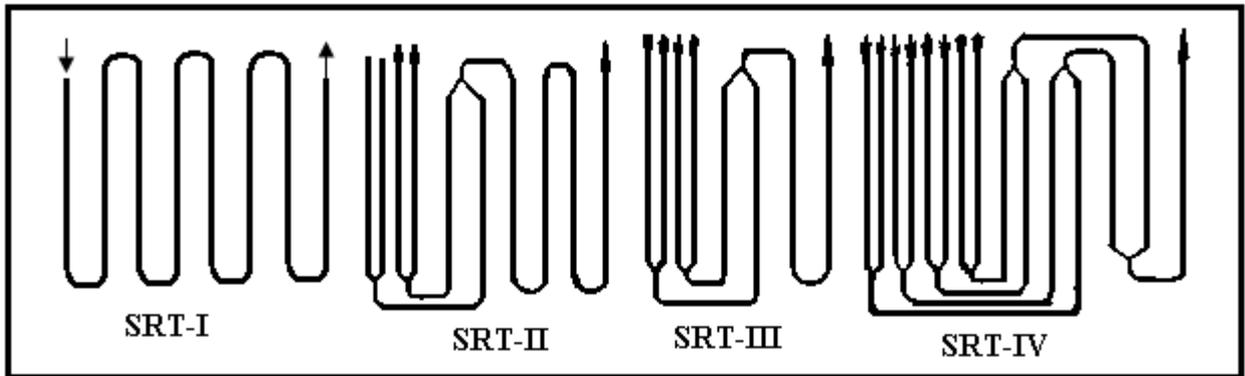


Рисунок 2. Эволюция змеевиков печей пиролиза типа SRT.

Змеевик печи SRT-II состоит из труб трех диаметров: 85X8, 114X9,5 мм. Четыре параллельных потока, пройдя трубы малого диаметра, попарно объединяются и, пройдя трубы среднего диаметра, поступают в одну общую трубу. Диаметры труб выбирают обычно такими, чтобы массовая скорость в них сохранялась почти постоянной. Трубы малого диаметра, резко увеличивающие сопротивление при закоксовывании, установлены на выходе, где отложений кокса не происходит. Один поток большого диаметра на выходном участке обеспечивает небольшое увеличение сопротивления змеевика при коксовании и надежный выжиг кокса из него.

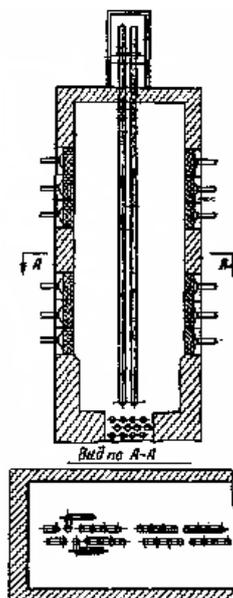


Рисунок 3. Печь с вертикальным змеевиком, разработанная Гипрокаучуком.

При повышении температуры пиролиза до 850 0С и сокращении времени реакции до 0,4 с и ниже температура дымовых газов на выходе из топочной камеры превышает 1050 0С. Дымовой газ несет такое количество тепла, что использование конвекционной зоны, показанной на рис.4, становится уже неэффективным. Для утилизации тепла дымового газа в конвекционную зону добавляется секция перегрева пара высокого давления (рис. 4).

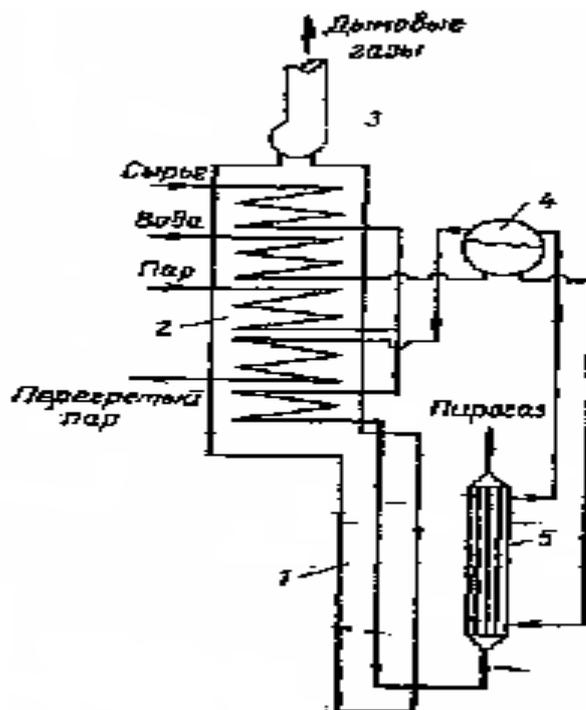


Рисунок 4. Схема пиролизного блока с короткими змеевиками; 1- радиационная зона; 2-конвекционная зона; 3-дымосос; 4- паросепаратор; 5 – закалочно-испарительный аппарат

Повышение термического к.пиролизд. печи пиролиза связано главным образом с понижением температуры дымового газа перед выбросом в атмосферу. При температуре его 100-1200С к.пиролизд. печи

может достичь 93-94%. При такой температуре индивидуальная дымовая труба за счет естественной тяги не создает необходимого разрежения, тем более, что размеры конвективной секции увеличиваются за счет дополнительных зон. В этом случае используют дымососы. Последние создают необходимое для нормального горения топлива разрежение и позволяют сократить размер конвекционной зоны за счет повышения скорости дымового газа; при этом повышается коэффициент теплоотдачи от дыма к трубам, а именно он определяет интенсивность теплообмена.

Подвод подогретого воздуха к грелкам, сжигающим газообразное топливо и размещенным в боковых стенах топочной камеры, достаточно сложен из-за большого их числа (70-120шт.). Существенно легче это сделать при использовании акустических горелок, которых достаточно 16-24 шт. на печь. Легче организовать подвод воздуха к подовым горелкам, сжигающим жидкое котельное топливо. Тем более, что коэффициент избытка воздуха, необходимый для них, выше, чем для работающих на газовом топливе.

Как правило, воздух подогревается в коллекторе, куда подается дымовой газ от всех печей перед выбросом в общую дымовую трубу. Теплообменники для подогрева имеют большие размеры из-за низкого коэффициента теплопередачи в системе газ-газ. Установка подобных теплообменников на каждой печи невозможна из-за их чрезмерных габаритов. С этой целью можно использовать систему с промежуточным жидким теплоносителем (например водой): в печи теплоноситель нагревается дымовыми газами, а в отдельном теплообменнике он сам нагревает воздух. Необходимость в подогреве воздуха и выбор способа определяются степенью улучшения экономических показателей.

Поскольку термический к.пиролизд. современных печей пиролиза практически достиг предела, ведутся поиски способов сочетания печей с другими тепловыми машинами. С целью лучшего использования тепла на высоком температурном уровне предложено часть топливо сжигать в

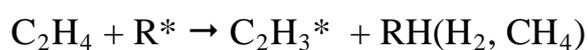
газовой Турбине, а отходящий от нее газ с достаточно большим содержанием кислорода подавать к горелкам печей (газ после газовой турбины может генерировать пар высокого давления). По оценкам авторов, использование газовой турбины обеспечивает сокращение энергопотребления этиленовой установки на 4,5-5,0 %.

Олефины и бутадиен-1,3. олефины, как правило, в качестве сырья пиролиза не применяют. Однако низшие олефины и бутадиены-1,3 образуются на ранней стадии реакции пиролиза в значительных количествах, при этом также в небольших количествах получается высшие олефины – С5 и выше. Например, основными продуктами разложения этилена являются водород, метан, этан, ацетилен, бутадиен -1,3, бензол и кокс [46]. В меньших количествах получают пропилен, углеводороды С₃Н₄ (пропин и пропадиен) и др.

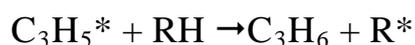
Наиболее вероятной реакцией зарождения цепи разложения этилена является диспропорционирование [47].



в присутствии активных радикалов СН₃* и Н* в зоне пиролиза зарождение цепи происходит в основном в результате взаимодействия их с этиленом:



Основные продукты образуются по следующей схеме [48].



Для разложения олефинов более высокомолекулярных, чем этилен, предложена [49] общая схема. Зарождение цепи происходит либо в результате разложения исходного олефина по связи С – С в β-положении к двойной связи, либо в результате отрыва атома водорода радикалами

CH_3^* и H^* в β -, γ - и т.д. положении к двойной связи с образованием алкенильных и алкильных радикалов. наряду с отрывом атома водорода радикалы, и с наибольшей вероятностью атомарный водород, могут присоединяться к исходному олефину по месту двойной связи с образованием алкилрадикалов [50].

Распад образующихся алкил- и алкенил радикалов происходит по связям С - С, расположенным в β -положении к активному атому С. Если таких связей радикал не имеет, разрывается связь С-Н в β -положении к активному атому С с образованием диена. Если же в радикале имеется единственная связь С-С в β -положении к активному атому С, одновременно усиленная α -положением к двойной связи, разрыв ее равно вероятен разрыву связи С-Н, расположенной в β -положении к активному атому С. [51]

К числу первичных ненасыщенных продуктов пиролиза, получающихся в заметных количествах, относится бутадиен-1,3. как показывают экспериментальные данные, бутадиен -1,3 на дальнейших стадиях подвергается разложению с преимущественным получением водорода, метана и этилена [52].

Инициирование цепи в случае пиролиза бутадиен-1,3 как исходного вещества осуществляется, по-видимому, при разложении бутадиена-1,3 на радикалы C_2H_3^* с последующим разложением их на ацетилен и атомарный водород. В дальнейшем реакция идет путем либо отрыва атома водорода от бутадиена-1,3 с последующим образованием бутенина, либо присоединения атома водорода с разложением по схеме реакции. [53]

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОМ ПИРОЛИЗА ЭТАНА В ШУРТАНСКОМ ГАЗО-ХИМИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ

1. Объект и методика исследование

Из всего приведённого выше перечня следует особенно выделить печи пиролиза SRT 6 (BA-1101, BA-1102, BA-1103), так как они являются сложным сборочным оборудованием, работающим при самом высоком уровне температур по комплексу в целом (1125°C) . Имеются три печи пиролиза . В нормальных условиях две печи эксплуатируются в рабочем режиме, а одна работает в режиме декоксования или находится в резерве.

В составе каждой печи можно выделить следующие укрупнённые узлы:

- радиантная секция;
- секция конвекций;
- корпус печи;
- дымовая труба.

Радиантная секция печи состоит из вертикальных трубок, сгруппированных в четыре змеевика, которые подвешены в одной вертикальной плоскости между вертикальными жаропрочными боковыми стенами, обеспечивая однородную регенерацию тепла с обеих сторон печи пиролиза. Каждый змеевик имеет конструкцию из двух проходов – с 16-ю трубками диаметром 63,5 мм в первом проходе и 4-мя трубками диаметром 114,3 мм во втором проходе, которые объединяются в пары с помощью тройникового фитинга до входа в первичный закалочно-испарительный аппарат.

Секция конвекции, содержит горизонтальные змеевики, которые обеспечивают:

- предварительный разогрев воды питания парового котла (змеевик состоит из 135 горизонтальных оребренных труб; общая площадь поверхности змеевика 1992 м²);

- перегрев пара сверхвысокого давления (змеевик состоит из 86 горизонтальных труб, 68 из которых имеют оребрение; общая площадь поверхности змеевика 1060 м²);

- подогрев подаваемого углеводородов (змеевик состоит из 24-х горизонтальных труб, 12 из которых имеют оребрение; общая площадь поверхности змеевика 474 м²).

Все печи пиролиза оснащены вентиляторами принудительной тяги которые выводят топочный газ в атмосферу через индивидуальные дымоходы. В качестве топливного газа используется метано-водородная смесь, дополняемая в аварийных случаях или при запуске импортируемым топливным газом.

Каждая печь пиролиза оснащена 24-мя высокотемпературными ступенчатыми подовыми топливными горелками плоского пламени и 24-мя самоинжектирующимися настенными горелками низкого NO_x, способными сжигать отходящий газ метан. Настенные горелки размещаются в одном ряду наверху радиантной секции и обеспечивают приблизительно 15% суммарной воспламеняемой нагрузки топки печи, когда как подовые горелки обеспечивают 85% нагрузки.

2. ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ И УСТАНОВОК АНАЛИЗА ЭТИЛЕНА

Выпускной трубки не более 20-30 С. Профиль температур металла трубок должен плавно подниматься от входа к выходу. Во избежание изгиба змеевиков дифференциального нагрева должен поддерживаться их симметричный обогрев с примерно равным подводом тепла к обеим сторонам змеевика.

Для обеспечения равномерности температур важное значение имеют измерения температуры металла трубок с помощью пирометра. Отклонения от плавной кривой указывают на неровный обогрев или закоксовывание. Цикл работы печи должен быть прерван, если где-либо в секции радиационного нагрева температура металла трубки достигнет максимального уровня, равного 1125°C (с поправкой на отражательную способность трубки).

Температура перехода: Температура перехода (выход секции конвекционного нагрева) должна поддерживаться, насколько это возможно близко, к проектному значению. Слишком высокая температура перехода может вызвать появление зачаточных трещин в секции конвекционного нагрева. Слишком низкая температура перехода приводит к более напряженному режиму радиационного нагрева, увеличению интенсивности потока и повышению температуры металла трубок. Все эти факторы могут вызвать сокращение рабочего цикла печи пиролиза. Должный контроль температуры перехода осуществляется при любом уровне конверсии, даже если необходимо отрегулировать горелки и/или подачу избыточного воздуха. В то же время распределение тепла по змеевику радиационного нагрева имеет большее значение, чем точное регулирование температуры перехода.

Температурой перехода можно управлять, регулируя поступление избыточного воздуха (интенсивность потока дымового газа) для изменения интенсивности теплового потока в секцию конвекционного нагрева. Слишком высокая температура перехода обычно бывает в результате слишком большого поступления избыточного воздуха. Тяга и поступление избыточного воздуха должны точно регулироваться. Поступление избыточного воздуха можно менять, регулируя внутреннюю впускную заслонку, которая меняет тягу, или регулируя заслонку/промежуточный вал горелок. Анализ на содержание кислорода в верхней части секции

конвекционного нагрева помогает оптимизировать работу. Нормальное содержание избыточного воздуха равно 10%.

Распределение тепла также оказывает влияние на температуру перехода. Если нагрев будет осуществляться только настенными горелками, температура перехода понизится. Правда, нагрев не может быть сокращен ниже минимального стабильного уровня выделения тепла горелками, так как минимальное давление в горелках поддерживается по минимальной заданной точке, введенной в регуляторы давления. Если необходимо, число настенных горелок можно увеличить или уменьшить только в одном ряду, при этом обязательно равномерным образом для всех змеевиков, и только после того, как будет установлено, что поступление избыточного воздуха отрегулировано правильно.

Проектные значения температуры перехода следующие:

Температура перехода, °C

Этан и рециркулируемый этан Норм. (начало цикла) 680-685,
Макс. (конец цикла) 720

Обеспечение печей пиролиза топливом: Печи пиролиза обеспечиваются следующим топливом: При работе в нормальном режиме отходящий метановый газ из установки по производству этилена с добавлением товарного газа.

При запуске системы и аварийных условиях-импортируемый топливный газ (из-за пределов комплекса).

Когда потребность в топливном газе сравнительно низкая (при декоксировании печи и ее работе в резервном режиме с подачей только пара), отключается его подача в некоторые ступенчато расположенные наконечники подовых горелок, и полностью отключается подача в настенные горелки. Если давление в горелках все еще слишком низкое, суммарное количество используемых горелок может быть уменьшено, чтобы в действующих горелках поддерживалось достаточное давление

топливного газа. При декоксовании печи управление температурой на выходе змеевиков следует осуществлять вручную.

Задаваемое значение давления топливного газа сохраняют на минимуме для стабильного функционирования горелок на основе самого тяжелого топлива. Во время декоксования печи или ее работы в резервном режиме с подачей только пара температура на выходе змеевиков по-прежнему будет поддерживаться регулятором средней температуры на выходе змеевиков, который управляет регулятором тепловой мощности горелок. При слишком низком давлении топливного газа автоматическое регулирование затруднено. Если ожидается начало подачи в печь углеводородного сырья, как можно больше подовых горелок должно быть переведено в режим минимального горения, чтобы обогрев в печи можно было быстро повысить.

Управление горелками и обогревом: Все три печи пиролиза представляют собой печи с искусственной тягой, в которых для горения топлива используется окружающий воздух.

Назначение органов управления обогревом в печах пиролиза состоит в том, чтобы поддерживать требуемую среднюю температуру на выходе змеевиков, от которой зависит эффективность технологического процесса (т.е. химическое превращение).

Расчетный средний сигнал о температуре на выходе четырех змеевиков каждой печи является параметром процесса, вводимым в регулятор средней температуры на выходе змеевиков. Индивидуальные дифференциальные регуляторы температуры на выходе каждого змеевика минимизируют индивидуальные отклонения температуры на выходе каждого змеевика от среднего значения путем регулирования подачи смеси углеводородного сырья и водяного пара разбавления в каждый отдельный змеевик (контрольной точкой, устанавливаемой в дифференциальных регуляторах температуры, является ноль).

Поток топливного газа в подовые горелки каждой печи пиролиза регулируется регулятором (тепловым) тепловой мощности в ответ на приоритетный сигнал о потребности от регулятора средней температуры на выходе змеевиков.

Настенные горелки предназначены для обогрева с целью обеспечения ровной подачи тепла к верхней части змеевиков радиационного нагрева. Настенные горелки – это горелки с уставкой нагрузки, которые работают с постоянной производительностью, устанавливаемой оператором с помощью регулятора тепловой мощности подовых горелок через компаратор (селектор), который включает блокировку при низком давлении. Регулирование интенсивности теплоотдачи в печь осуществляется путем изменения потока топлива в подовые горелки. Печь сконструирована таким образом, что примерно 85% суммарной теплопроизводительности приходится на подовые горелки и примерно 15% - на настенные горелки.

Теплопроизводительность горелок рассчитывается путем умножения теплотворной способности топливного газа на расход топливного газа, скорректированный с учетом колебаний температуры и давления при его подаче (FY). Нижнее значение теплотворной способности топливного газа, а также молекулярная масса могут быть либо измерены прибором Воббе, расположенным в главном газовом коллекторе, либо могут быть введены через регулятор (FC), если измерительный прибор Воббе будет в нерабочем состоянии. Если число Воббе вводится оператором, соответствующая станция автоматического/ручного управления должна быть переведена на режим ручного управления.

Поток топлива в подовые горелки регулируется регулятором теплопроизводительности QS, который получает заданные значения регулируемой величины от регулятора средней температуры на выходе змеевиков и сигнал обратной связи о фактической теплопроизводительности горелок. Поток топливного газа в настенные

горелки регулируется регулятором теплопроизводительности QC, который получает заданное значение регулируемой величины, вводимое оператором, и сигнал обратной связи о фактической интенсивности выделения тепла в печи.

Каждым клапаном регулирования подачи топливного газа в горелки (подовые или настенные) управляет результирующий сигнал от соответствующего регулятора теплопроизводительности горелок через селектор высокого сигнала (PY), который выбирает более старший сигнал из двух сигналов, от регулятора теплопроизводительности горелок QC и от регулятора давления в горелок PC. Это обеспечивает постоянное поддержание минимального стабильного давления топливного газа, подаваемого в горелки.

Органы управления стехиометрией горения: Все печи пиролиза предоставляют собой печи с искусственной тягой и 100%-ным использованием окружающего воздуха.

Следует соблюдать максимальную осторожность, используя устройства управления печью пиролиза без использования прибора Воббе. Резкое изменение теплотворной способности топлива и/или молекулярной массы, которое может иметь место при сбое технологического процесса, может вызвать избыточный обогрев печи и/или достехиометрическое горение, в результате чего печь может быть повреждена!

Печи пиролиза рассчитаны на работу с незначительной отрицательной тягой (с небольшим вакуумом). Сильная тяга вызывает чрезмерный подсос воздуха и снижение эффективности печи. Избыточного давления в секции радиационного нагрева следует избегать. Так как это создает опасные условия. Утечка горячего газа наружу может повредить печь и причинить телесные повреждения персоналу, особенно когда смотровые дверцы открыты.

После того, как тяга будет правильно отрегулирована до минус 2,5-минус 5,0 мм водяного столба у свода при нормальном отоплении печи,

должны быть отрегулированы дверцы поступления воздуха к настенным и подовым горелкам, чтобы обеспечивалось поступление правильного количества избыточного воздуха. Дымовой газ, выходящий из секции радиантного нагрева, должен нормально содержать от 1,7 до 2,0 мольных процентов кислорода (сухого), когда топливный газ сжигается с использованием окружающего воздуха (т.е. при 10% избыточного воздуха). Если используется большее количество избыточного воздуха, то должно сжигаться дополнительное топливо для нагревания дополнительного воздуха. В результате увеличения потока горячего дымового газа повысится температура перехода и снизится эффективность печи.

Хотя желательно работать с насколько это возможно малым количеством избыточного воздуха, слишком малое количество может быть недостаточным и опасным. Крайне важно, чтобы все горелки получали достаточное количество воздуха горения. Если подача кислорода к любой из горелок упадет ниже уровня, необходимого для стехиометрического горения, несгоревшее топливо найдет необходимый для горения кислород, в какой-либо точке печи, возможно, далеко от горелки. Результатом этого дожигания топлива будет плохая картина теплового потока, локальные пятна и высокая температура металла трубок, что в сумме приведет к снижению продолжительности рабочего цикла. Поскольку практически невозможно точно распределить воздух между всеми горелками, рекомендуется, чтобы «среднее» количество избыточного воздуха (измеренное у свода), значительно превышало количество воздуха, теоретически необходимое для полного сгорания. В этом случае горелки, получающие меньше среднего количества, все же получают достаточно кислорода для полного сгорания топлива.

Горелки, расположенные на боковых стенах, всасывают первичный воздух с топливным газом. Они сконструированы таким образом, что поток воздуха саморегулируется в соответствии с изменениями потока

топлива. Дверцы для доступа первичного воздуха для всех настенных горелок должны сначала регулироваться индивидуально при закрытых дверцах доступа вторичного воздуха. Если при полностью открытых дверцах доступа первичного воздуха количество воздуха будет недостаточным, могут быть открыты дверцы доступа вторичного воздуха. Регулировка поступления воздуха выполняется путем регулирования дверок доступа воздуха с одновременным наблюдением пламени, чтобы получить несветящееся пламя при минимальном поступлении воздуха к горелке. Подовые горелки – это горелки с искусственной тягой. Каждая подовая горелка имеет регулятор. Горелки имеют индивидуальные воздушные заслонки для первоначальной балансировки и регулировки подачи воздуха.

Так как диапазон сжигания топлива подовыми горелками меняется в зависимости от потребности в нагреве, регулировка потока воздуха осуществляются при обеспечении постоянного содержания избыточного воздуха. Регулировка осуществляются в разумных пределах путем изменения положения заслонки вентилятора (регулировка тяги). При нормальном сжигании топлива устанавливают тягу под сводом равную 7 мм водяного столба. Повышение тяги под сводом до 12,5 мм водяного столба дает увеличение нагрева на 13%, а понижение тяги под сводом до 2,5 мм водяного столба дает уменьшение нагрева на 15% при постоянном содержании избыточного воздуха. Эти регулировки позволяют эксплуатировать печь в нормальном ожидаемом диапазоне обогрева без регулировки заслонок/промежуточного вала горелок.

Для осуществления значительных изменений обогрева печи, например, при переходе на работу с уменьшенной подачей углеводородного сырья или на пониженный обогрев при декоксовании необходимо произвести регулировки заслонок горелок с помощью промежуточного вала, которым снабжена печь пиролиза, для поддержания уровня содержания избыточного воздуха. Заслонки подовых горелок

связаны с общим механизмом. Вращение указанного промежуточного вала с помощью регулятора НИС с пневматическим приводом позволяет оператору регулировать положение всех заслонок горелок (в каждой печи) одновременно. Таким образом, в условиях пониженного обогрева оператор просто приводит в действие промежуточный вал для поддержания нужного содержания избыточного воздуха. Сила тяги у свода никогда не должна быть ниже 2,5 мм водяного при любом режиме обогрева.

Это необходимо для предотвращения возможности образования в топке избыточного давления

3. ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ КОНВЕРСИИ ЭТАНА В ЭТИЛЕН

Непрерывный рост потребности этилена, являющегося важнейшим нефтехимическим сырьем для производства чрезвычайно широкого ассортимента продуктов, вызывает непрерывный рост сырьевых ресурсов и химических материалов на их основе.

В настоящее время основная тенденция развития производства этилена сопровождается утяжелением сырья пиролиза, так как прирост экономически выгодных видов сырья, какими являются жидкие газы, значительно отстают от прироста потребных ресурсов сырья, чем, обусловлено переход производства этилена на газовое сырье

До настоящего времени за рубежом основным методом производства этилена является пиролиз в трубчатых печах. Несмотря на большие успехи, достигнутые в развитии пиролиза в трубчатых печах, все же этот метод имеет ряд существенных недостатков, как например: трудности передачи больших количеств тепла через стенки труб, большой расход легированной стали, относительно невысокий выход этилена, периодичность работы печей, а также ограниченность пиролиза тяжелых видов углеводородного сырья из-за образования большого количества кокса.

Однако, коренное изменение технологии процесса пиролиза, связанное с увеличением выхода этилена, позволяет уменьшить ресурсы сырья и тем самым поднять удельный процент использования газообразного сырья

Фундаментальной задачей процесса пиролиза – является эффективная конверсия сырья и производство полезных продуктов. Такие показатели, как конверсия и селективность являются определяющими показателями состава пирогаза и количества получаемых компонентов.

В данной работе рассматривается, результаты анализа печи пиролиза Шуртанского газо-химического комплекса целью возможности увеличения производства этилена посредством регулирования температуры и соотношения газо-паровой смеси.

В процессе пиролиза газо-паровой смеси за короткой времени контакта 0,007 сек с нагретыми каталитическими нихромовыми трубами окислительно расщепляются на атомарный водород метиловые, метиленовые, метеновые этиловые, этиленовые и другие радикалы рекомбинируется на выходе змеевика в целевые продукты пиролиза.

Основные материальные потоки и взаимные зависимости факторов процесса пиролиза этана.



| | | |
|----------------|----------------|--------------------------|
| Конверсия | $C = F/(F+R)$ | где, F -расход этана,т/ч |
| Выход продукта | $Y = P/(F+R)$ | P-выход этилена/ч |
| Селективность | $S = P/F$ | R-рецикл этан,т/ч |
| Рецикл | $R = F(1-C)/C$ | |

Данные показатели во многом зависят от:

- температуры пиролиза;
- времени пребывания сырья в печи;
- парциального давления компонентов сырья;
- геометрии змеевика[55].

Опыт эксплуатации печей пиролиза свидетельствует, отом что температура на выходе печи влияет на конверсию. Однако, для проверки температуры на выходе и уровня конверсии должен выполняться анализом выходящего материального потока. Для каждого данного состава сырья соотношение этилен \этан или метан\этилен от паро-газовой смеси может быть точным показателем выхода этилена при различной степени конверсии (рис 5.). Поэтому конверсия регулируется путем изменения нагрева печи для поддержания заданной температуры на выходе змеевика или заданного соотношения, показуемого анализатором потока, выходящего из печи пиролиза (рис. 6).

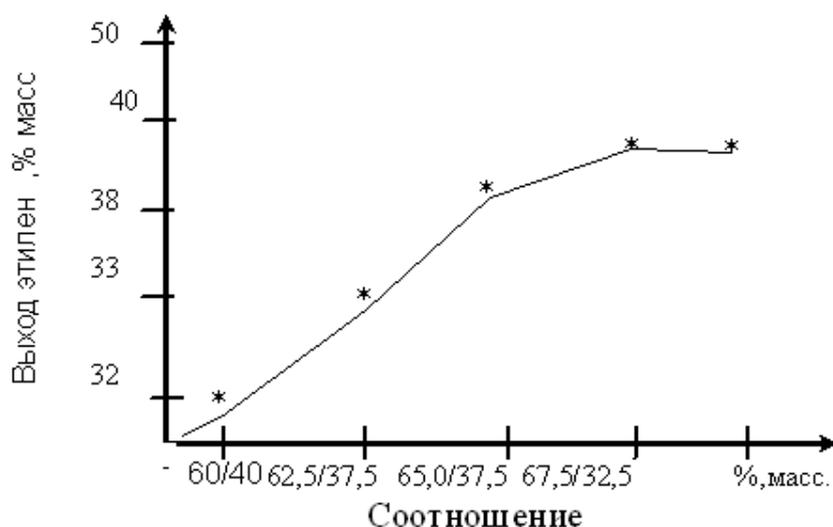


Рис.5. Зависимость выхода этилена от соотношения газопаровой смеси

Как видно из рисунка 5. с незначительным увеличением количества этана по отношению и количества подаваемого острого пара (6000 С) под давлением 270 кПа, выход этилена существенно растет. При этом оптимальное соотношение для приведенного случая $T=8300\text{C}$ является 65/35% %газо –паровой смеси беспечивающий 38-39 %выхода этилена в пирогазе.

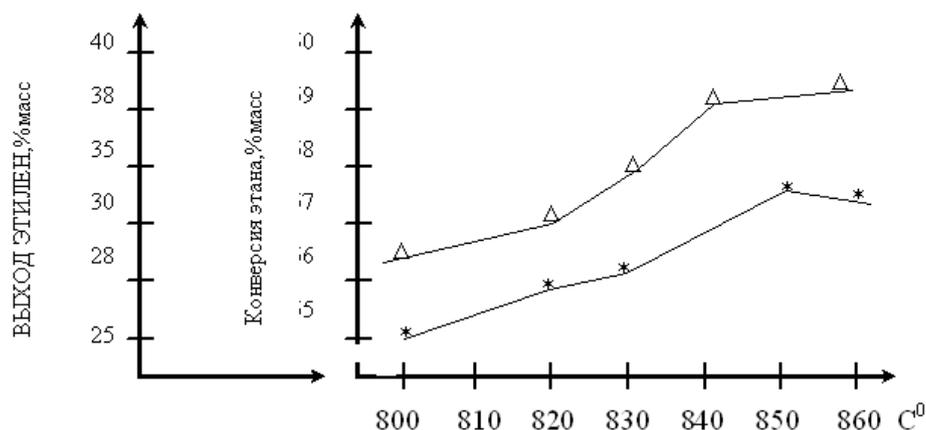


Рис.6. Зависимость выхода этилена и конверсии этана температуры выхода пирогаза из змеевика(ТВЗ)

Соответственно изменения температуры как показано на рисунке 6 также характерно влияет на процесс пиролиза этана; существенная рост конверсии этана в этилен и выхода этилена наблюдается при $T=830-8450\text{C}$

Зависимость процесса от интенсивности пиролиза при оптимальных условиях

Таблица 4.

| Сравнительные способы | СОСТАВ, % масс. | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|--------|---------|-------|--------|
| | Этан | Этилен | Водород | Метан | Прочие |
| 1. В девяствующих условиях | 27,2 | 32,7 | 34,9 | 3,6 | 1,6 |
| 2. В оптимальных параметрах | 25,1 | 38,4 | 30,2 | 3,2 | 3,1 |

Таким образом при установленных оптимальных режимах пиролиза этана наблюдается умеренный выход этилена 40-45 % при удовлетворительной работе много факторной печи пиролиза.

Конструкция ее в целом аналогична печи SRT-I. Сравнение змеевиков этих двух печей показывает, что в разветвленном змеевике общее время пребывания потока (0,60с) меньше, чем в змеевике с постоянным диаметров труб (0,73с), а считая от температуры 650⁰С, эти величины составляют 0,52 и 0,58 с. Сопротивление и парциальное давление углеводородов в разветвленном змеевике несколько выше. Однако за счет меньшего времени пребывания селективность его выше. Один змеевик обеспечивает нагрузку по в сырью 5,5 т/ч.

Змеевик печи SRT-III короче змеевика печи SRT-II за счет меньшей длины труб большого диаметра. Так как укороченный змеевик не может обеспечить такую же нагрузку по сырью и его конверсию, как змеевик печи SRT-II, то и трубы в нем несколько меньшего диаметра. Расчетные параметры работы змеевика SRT-III при нагрузке 4,5 т/ч по бензину.

Повышенная селективность в нем достигается за счет малого времени пребывания, более низкого парциального давления углеводородов и более высокой температуры пиролиза.

Следующая модификация змеевика модель IV состоит из труб четырех диаметров. По сравнению с печью SRT-III он не дает существенного сокращения времени реакции ($\approx 0,35$ против $\approx 0,4$ с), но при той же нагрузке имеет значительно большую поверхность на единицу объема змеевика, что обеспечивает достижение более высокой температуры при той же температуре стенки. Ниже дан выход основных продуктов пиролиза бензина в змеевиках печи SRT различных модификаций (в%):

Таблица 5.

| Продукт | SRT-I | SRT-II | SRT-III | SRT-IV |
|-------------------------------|-------|--------|---------|--------|
| CH ₄ | 16,4 | 16,1 | 18,1 | 17,7 |
| C ₂ H ₄ | 25,3 | 26,8 | 28,5 | 28,7 |
| C ₃ H ₆ | 14,0 | 14,3 | 13,1 | 13,2 |
| C ₄ H ₆ | 3,0 | 3,8 | 4,0 | 4,1 |
| C ₄ H ₈ | 6,6 | 4,3 | 3,9 | 3,7 |

Переход от SRT-I к SRT-II позволил увеличить выход этилена на 1,5 % ($\approx 6\%$ тн.) при сохранении выхода пропилена. В змеевике SRT-III выход этилена возрос на столько же, но уже ценой потери $\approx 1\%$ пропилена. Следующее поколение змеевиков (SRT-IV) дало сравнительно маленький прирост низших олефинов. Таким же образом шло изменение змеевиков фирмы КТИ [54]. Змеевик постоянного диаметра был заменен на разветвленный, у которого выходная (так называемый, «конусный» змеевик). Это позволяет уменьшить сопротивление и чувствительность змеевика к коксованию. Первый тип разветвленного змеевика (GK-IV). Особенностью печей КТИ является двухрядность расположения всего (однопоточного) или части (многопоточной) змеевика и подачи пирогаза в закалочно-испарительный аппарат от восьми или четырех змеевиков

Змеевики печей фирмы КТИ

Таблица 6.

| Тип | Конфигурация | Число в печи | Число на один ЗИА |
|-------|--------------|--------------|-------------------|
| МК | А | 8 | 8 |
| GK-II | б | 8 | 4 |
| GK-IV | В | 8 | 4 |

В таблице 6 приведены сравнительные данные по пиролизу бензина (с учетом рецикла этилена) в змеевиках фирмы КТИ при разбавлении паром 60 %, давлении на выходе 0,06 МПа и отсутствии отложений кокса.

**Условия процесса и выход основных продуктов пиролиза
бензина в змеевиках фирмы КТИ**

Таблица 7.

| Показатель | Змеевик постоянного диаметра | «Конический» змеевик МК | ГК-II | ГК-IV |
|------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-------|-------|
| Температура на выходе, 0С | 870 | 866 | 866 | 865 |
| Время реакции, с Выход, %: | 0,62 | 0,54 | 0,46 | 0,34 |
| $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ | 18,21 | 18,13 | 17,74 | 17,48 |
| C_2H_4 | 33,24 | 33,40 | 33,95 | 34,19 |
| ΣC_3 | 13,83 | 13,85 | 14,14 | 14,36 |
| ΣC_4 | 7,04 | 7,12 | 7,40 | 7,58 |
| В том числе | | | | |
| C_4H_5 | 4,22 | 4,29 | 4,48 | 4,58 |
| ΣC_5 | 2,51 | 2,58 | 2,70 | 2,81 |
| бензол | 9,22 | 9,14 | 8,84 | 8,66 |
| толуол | 4,67 | 4,67 | 4,51 | 4,46 |
| C_8 (ароматические) | 1,04 | 1,07 | 1,05 | 1,04 |

Близка по компоновке к печам КТИ печь LSCC, разработанная совместно фирмами «Linde» и «Selas». По сравнению с ранними печами фирмы «Selas» змеевик в этой конструкции разветвленный с двухрядно-однорядным расположением. Каждый поток имеет нечетное число труб: три малого диаметра и два большого. Сырье в змеевики подается сверху, а пирогаз выходит снизу и поступает в ЗИА, расположенный непосредственно над землей. Для снижения расхода топлива воздух подогревают. Стены топочной камеры, где расположены горелки, ограждены металлическим листом. Воздух, проходя между ним стеной топочной камеры, нагревается и горячим поступает в горелки. Температуру воздуха можно поднять до 1000С, что сокращает расход топлива примерно на 5%.

4. ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ПЕЧИ ПИРОЛИЗА ЭТАНА

Печи SRT являются более комплексным и специализированным чем много другие печи. Они - действительно реакторы, которые преобразуют исходное сырье во множество продуктов различной композиции. Для хороших результатов, они требуют то же осторожное управление как для любого другого реактора.

Есть два различных типа контроля, используемого на печах SRT. Фактический контроль пиролизных реакций, и контроль других операционных параметров, чтобы балансировать печь так, чтобы оптимальные длины пробега и хорошая тепловая эффективность были достигнуты. Они суммированы здесь, и описаны более подробно позже.

Управление Реакция Пиролиза

Реакции пиролиза категоризированы двумя переменными процесса,

- 1) жесткость
- 2) селективность.

Жесткость определена как исчезновение сырья через основу печи на один прием. Это исчезновение подачи часто упоминалось как "конверсия на один прием". Как жесткость увеличивается, этиленовый продукт на один прием тоже увеличивается, пропилен уменьшается, и кокс образование будет более быстро. Экономика завода продиктованная требованием побочного продукта, длиной пробега печи, внутренней способностью, и т.д., определяет оптимальную жесткость. Температура выхода змеевика - главная эксплуатационная переменная для того чтобы управлять жесткостью крекинга. Важно обратить внимание, что температура выхода змеевика, которая соответствует данному уровню жесткости, отличается от сырья до сырья. Поэтому, как сырье будет изменяться, ТВЗ должна быть повторно установлена. Детальное обсуждение по жесткости дано.

Селективность - мера производства олефинов в данной жесткости. Чем выше селективность, тем выше общее производство олефинов. Селективность определена тремя факторами, 1) геометрия змеевика, 2) давление змеевика и 3) соотношение пара разбавления. Во время эксплуатации давление змеевика и соотношение пара разбавления будет влиять на уровень селективности. Давление змеевика влияет темпом подачи (снижение давления змеевика), коксованием в радиантном змеевике и ЗИА и давлением всасывания компрессора пирогаза. Давление змеевика не может управляться так близко как многие другие переменные, но может быть поддерживаться при удовлетворительных значениях, при помощи придерживания темпа подачи в пределах проектных значениях, декоксования печей и ЗИА когда требуется и при помощи надлежащей эксплуатацией компрессора пирогаза.

Селективность может быть увеличена, увеличением соотношения пара разбавления. Однако, надо быть осторожным, чтобы не превысить мощность закалочной колонны в конденсации дополнительного пара разбавления.

Поддержание Надлежащего Баланса Печи

Чтобы оптимизировать длину пробега печи, все змеевики, крекировавшие данное сырье должны быть поддержаны в одинаковой температуре выхода змеевика. Рекомендуется управлять температуру выхода змеевика в пределах $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5^{\circ}\text{F}$). Кроме того температуру металла змеевика, как проверено пирометрическим обзором, должен показать постепенное увеличение со входа змеевика к выходу змеевика. Единственное исключение к этому - SRT V змеевики, где различие между температурой металла первого прохода и температурой металла второго прохода может быть достаточно маленькой, чтобы быть в пределах точности чтения пирометра.

Достигается балансирование индивидуальных змеевиков, используя биас (изменение параметров) - управления на горелках к каждому

змеевику и регулируя подачу к каждому змеевику. Многие из более новых проектов LCI имеют системы управления, которые регулируют поток к каждому змеевику, для того чтобы балансировать ТВЗ. Общее горение управляется или ТВЗ на так называемом мастер-змеевике или общим потоком на печь. Изменение в индивидуальных потоках змеевика ограничено на приблизительно $\pm 10\%$. Если не может быть достигнута равная температура выхода в пределах этого диапазона, тогда рекомендуется биас - управление горелок.

Балансирование зависит также от герметичности топки, чтобы предотвратить воздушное проникновение. Змеевики, расположенные в областях топки с высокими нормами утечки будут пробегать более холодной. Поэтому, рекомендуется правильное тех.обслуживание печи, для того чтобы минимизировать нормы утечки.

В дополнение к балансированию работу каждого змеевика, также важно гарантировать хорошее распределение к индивидуальным проходам трубок в пределах данного змеевика. Поток к многократным входным проходам в змеевиках SRT III и SRT IV HC распределен относительно высоким перепадом давления к первому проходу. В змеевиках SRT IV HS и SRT V, перепад давления к первому проходу весьма низок. Неравное коксообразование в одном или более из входных проходов мог вести к сокращению потока к тем проходам трубки, которые будут вести к более быстрому коксообразованию и могут кончиться полной блокировкой трубки. Это кончилось бы отказом трубки. По этой причине обеспечиваются отверстия Вентури в каждом входном отверстии трубки в змеевиках SRT IV HS и SRT V. Вентури разработан, чтобы работать при дросселированных условиях потока по проектной эксплуатации змеевика. Надо предпринять осторожность при подачи сырье широкого профиля (когда используют печи, предназначенные для газовой нефти, чтобы крекировать этановое или пропановое сырье, если это колебание сырья не рассматривали как часть оригинального проекта), чтобы поддержать

дросселирующее свойство Вентури. Кроме того является важным правильно обслуживать экранов перед Вентури, чтобы гарантировать хорошую работу Вентури.

Коксование: Печи пиролиза обычно сопровождаются закалочным испарительным аппаратом. Эти печи и/или закалочным испарительным аппаратами требуют очистки из-за образования кокса и загрязнения. В зависимости от сырья и жесткости крекинга, частота очистки колеблется от одного раза в месяц до два раза в год под нормальными эксплуатационными режимами. Потребность к декоксованию определена одним из следующих явлений:

Коксование радиантного змеевика печи

Коксование радиантного змеевика обнаруживается или постепенным увеличением перепада давления змеевика, постепенным увеличением температуры стенки трубок змеевика, появлением местных горячих пятен змеевика, или увеличением температуры в арке печи (температура дымового газа выходящего из радиантной секции). Увеличение в температуре стенки трубки змеевика - самый обычный указатель. Более вероятно, что перепад давления змеевика будет ограничением в печах с меньшими диаметрами змеевика.

В. Загрязнение закалочного испарительного аппарата

Загрязнение закалочным испарительным аппаратом, расположенного немедленно после выхода радиантного змеевика, обнаруживается постепенным увеличением температуры крекингового газа по мере того как газ выходит из оборудования, или иногда увеличением перепада давления через оборудование.

Любое из двух явлений, отмеченных выше требует удаления кокса радиантного змеевика и/или очистки теплообменника.

Печи разработаны, чтобы минимизировать тепловой цикл труб печи. Опыт показал, что основной фактор в определении жизни трубы печи - число циклов нагревания и охлаждения, к которым трубы подвергнуты, и

температурами и температурными градиентами, в которых трубы работают.

Уровень конверсии: Глубина крекинга т. е. жесткость или уровень конверсии в печах пиролиза измерен исчезновением основного крекингового компонента. Например, в печах, сырье которых - этан, различие в весовом проценте между количеством этана в подаче и в потоке от печи определит уровень конверсии в печи.

Когда сырье - сложная смесь типа нефти или газовой нефти, измерение конверсии, отмечая исчезновение крекированного сырья не является практическим. В этих случаях, удобная мера жесткости - процент этилена в потоке или соотношение пропилена к этилену или метана к этилену.

Расчетный Уровень Конверсии Базируемый на обширный операционный опыт расчетные уровни конверсии для различного сырья печи упомянуты ниже.

Печи, основное сырье которых - этан, обычно разрабатываются, чтобы работать в конверсии на 55-65 %. Работа в более низкой конверсии кончается более низким прямоточным выходом этилена, но более высокие окончательные выходы, когда этан рециркулирован к исчезновению. Поскольку в более низких конверсиях норма рецикла увеличивается, пределы в последующей оборудовании особенно компрессор пирогаза обычно ограничивает более низкий конец конверсия. Печи, основное сырье которых - пропан или бутан, обычно разрабатываются, чтобы работать в 80-95%-ом конверсии. Когда сырье является пропаном более низкая конверсия увеличит выход пропилена.

Печи, основное сырье которых - жидкие углеводороды, типа нефти или газовой нефти, обычно разрабатываются, чтобы работать на уровне конверсии, совместимом с химическим составом подачи и с желательным распределением продукции.

Характеристика Сырья: Температура выхода змеевика является наиболее важной прямой переменной на управлении конверсии/жесткости. Для чистых компонентов соотношение между конверсией и ТВЗ проста поскольку характеристика сырья совсем проста. Соотношение между ТВЗ и конверсией могут быть установлены как часть исходного проекта или корреляцией проанализированного потока печи следуя за пуском.

Для жидкого сырья, типа нефти и газового нефти, состав сырья - переменное делая соотношения между ТВЗ и жесткостью несколько более трудный из-за более сложной характеристики сырья.

Несколько факторов нужно рассмотреть в характеристике нефтяной или газовой нефтяной подачи. Много эксплуатационных заводов имеют коррелированную ТВЗ против определенной гравитации из-за непринужденности определения этой переменной. Однако, во многих случаях, это, оказывается, недостаточное для правильного контроля жесткости. Для сырого сырья нефти несколько свойств нужно рассмотреть при характеристике подачи. Определенно, они - ПНА (Парафин, Нафтен и Ароматическое содержание), кипящая кривая Американского общества по испытанию материалов, и определенную жесткость. Рафинаты реформатора более труден характеризовать и должен быть определенно разработан LCI или осторожным полевым анализом. Сырое газовое нефтяное сырье типично характеризуется ВМСИ, кипящей кривой Американского общества по испытанию материалов, содержанием водорода и определенной гравитацией. Сырье HVGO зависит к высокой степени от работы гидроочистителя и должен быть определенно развит LCI.

Как очевиден выше упомянутой, чрезвычайно важна лабораторная работа характеризовать новое сырье должным образом для хорошей жесткости, и жесткость управляется ТВЗ. Поэтому, является одинаково критическим и сложным получать данные, производящие корреляцию, связывая свойства сырья к жесткости и ТВЗ. Много более новых заводов

оборудованы моделями пиролиза, которые используют те же самые корреляции для того, чтобы установить ТВЗ и предсказать образцы выхода, которые используются в базовом проекте. LCI также предлагает функционально-законченная модель по имени PYPS, который является моделью, определенно предназначенной для конфигурации печи и типа змеевика каждого завода и точно предсказывает ТВЗ, и выход и для LCI разработанного и не-LCI разработанного печи.

В то время как хорошая характеристика сырья является критической для хорошей работы печи, это - только первый шаг. Термопары должны быть регулярно проверены против полевого поточного анализатора, чтобы гарантировать, что данные являются совместимой и непротиворечивой. Это является критическим, так как термопары выхода змеевика работают при жестких условиях и могут постепенно потерять точность, таким образом требуя перекалибровку.

Также важно поддержать однородную смесь подачи нефти. Обычно это достигнуто дневным резервуаром хранения и миксерами. Отбор проб из резервуара, чтобы гарантировать адекватное смешивание сырья является критическим к хорошей работе печи. Кроме того нужно избежать частого переключения сырья если возможно. Когда сырье переключено, это должно быть сделано медленно, чтобы избежать теплового шока змеевика, которое может кончиться отслаиванием кокса и последующим закупориванием печи или трубы закалочной -испарительного аппарата.

Максимальная Жесткость

Для жидкого сырья, определение максимальной жесткости - иногда очень вовлеченная процедура. Луммус определяет максимальную жесткости крекинга как та жесткость для которой данное сырье, в данной производительности, достигает некоторой определенной длины пробега. Если становится необходимо вычислить вероятную максимальную жесткость для нового сырья, следующая информация будет часто давать

полезное предсказание. Однако, случайное сырье найдено, которое не соответствует нормальным корреляциям.

Для большинства нафт, максимальный практический уровень конверсии достигнут, когда водородное содержание C_5 и более тяжелой фракции в потоке печи - 7 весовых процентов. Однако, для некоторых очень легких нафт, несколько более высокое водородное содержание требуется.

Если никакой удовлетворительный прямой метод определения концентрацию водорода в $C_5 +$ не доступен, это может быть определено косвенно, вычисляя водородное содержание подачи и измеряя это C_4 и более легкой части потока печи, и затем вычисляя различие.

Водородное содержание подачи должно быть рассчитано от определенной гравитации сырья, дистилляции Американского общества по испытанию материалов, и анализ PONA.

Чтобы определить водородное содержание C_4 и более легкой фракции потока печи для индивидуальной печи, необходимо и делать точный анализ этого материала и определять соотношение C_4 и более легкого материала в потоке к общему потоку. Определение этого соотношения требует хорошей системы отбор проб и осторожной методики. Полная процедура часто требует 24 часа или больше.

Для газовой нефти, максимальный практический уровень конверсии обычно соответствует водородному содержанию C_5 и более тяжелой фракции 7.5 к 8 массовым процентам. Как с нафтами это водородное содержание должно быть определено косвенно.

Пар разбавления: Пар разбавления смешан с углеводородной подачей на печь, чтобы управлять парциальным давлением реагирующих углеводородов. Чем ниже парциальное давление углеводородов, тем выше выход компонентов олефиновой продукции, и тем медленнее образование кокса в печи и последующему закалочному испарительному аппарату.

Оптимальное количество пара разбавления зависит от свойства сырья печи и господствующей экономики. Типичные количества пара разбавления, который используется для различного сырья сведены в таблицу ниже как массовые соотношения сырья.

Тип Сырья Массовое Соотношение Сырья

Этан 0,3

Пропан 0,3

Бутан 0,4

Нафта 0,5-0,8

Газовая Нефть 0,6-1,2

HGO, HVGO 0,75-1,2

Более высокие показатели пара улучшают продукты олефинов. Однако, более высокое перепад давления, вызванное дополнительным паром частично отрицает более низкое парциальное давление углеводородов, полученное более высоким соотношением пара-К-сырью. Работа в выше-чем-проект производительности и скорости должна быть сделана с осторожностью, так как, в некоторых случаях, могут быть достигнуты скорости, которые вызывают эрозию последних немногих U - образных колен и выходных Y-образных патрубков на SRT I, II и III печей и некоторых арматур на SRT IV и V печах. Это зависит от проекта печи, типа сырья, жесткости крекинга, и т. д.

Иногда, когда эксплуатации завода диктуют работу печей в меньше чем проектная мощность, изменения в показателях потока пара разбавления могут стать необходимыми. Рекомендуется, чтобы норма подачи углеводородов не была уменьшена ниже чем 70 % от проектного. Для печей, работающих на 80-100 % от их проектной нормы потока углеводородов, показатель пара разбавления должен быть 100 % от проектной нормы. Если необходимо уменьшить норму подачи до 70 % или меньше от проектного, норма потока пара разбавление должна быть увеличена к 110 % от проектного показателя.

Если производительность завода должна быть уменьшена, обычно предпочтительно остановить некоторые печи, вместо того, чтобы сократить производительность всех печей. Когда необходимо держать печь горячим без потоков углеводородов в змеевик (горячее ожидание), проектное или большее количество потока пара разбавления должно быть использовано, поскольку управление температуры более трудно с низкими паровыми потоками.

Содержание серы подачи печи: Сырья такие как этан и пропан, которые, по существу, свободны от серы, приведут к чрезмерному коксообразованию и очень короткой длине пробега если небольшое количество сернистого соединения не добавляется. Недостаток серы также приведет к чрезмерному концентрации CO и CO₂ в пирогазе и концентрация CO и CO₂ дает хорошее указание темпа кокс-образования в радиантных трубках. Слишком много CO вызывает проблемы к последующему оборудованию и может увеличить темп карбуризации радиантных трубок.

Возможно, никель и другие металлы в трубах имеют каталитический эффект, который продвигает нежелательные реакции, ведущие к коксу, CO и CO₂. Сернистые соединения тормозят этот каталитический эффект. Принимая, что требуемое количество серы присутствует, нормальная концентрация CO и CO₂ в потоках печи равна 0,02 до 0,05 % молекулярной массы. Если более высокие уровни CO и CO₂ обнаружены, впрыск серы или требуется или должен быть увеличен.

Жидкое сырье такие как нефть и газовая нефть обычно содержит по крайней мере 100 ppm серы. Когда сырье содержит меньше количества серы, средства впрыска серы рекомендуются.

Газообразные сырья такие как этан, пропан и потоки рециркулируемого этана от средства крекировавшего жидкое сырье являются обычно свободной от серы, и требуют впрыска серы 80 до 100 ppm.

Сероводород, легкие меркаптаны такие как метил или этил меркаптан, или диметил сульфид являются подходящим сернистым соединением для впрыска. Карбон дисульфид не должен использоваться, так как часть этого остается непрореагировавшей и заканчивает в крекированной газовой нефти, где это может отравить катализаторы, используемые для дальнейшей обработки этого бензина. Сероводород менее желателен чем другие из-за его токсичности и потребуются гарантии на плотную систему против утечки.

Эксплуатационные температурные ограничения: Температура печи, которая ограничивает продолжительность пробега - наиболее часто температура металла трубы радиантного змеевика. Температуре металла трубы радиантного змеевика нельзя позволить повышаться выше указанного проектного предела для завода приблизительно 10400 C (1904 F) с НК 40 труб или 11250C (20570F) с модифицированными трубами НР 40. Это - фактическая температура металла. Единственный практический способ измерять температуру металла - с оптическим или инфракрасным пирометром, чтение пирометра обычно выше чем истинная температура металла из-за отраженного излучения, и некоторая коррекция чтения может быть необходима.

Переходная температура (температура выхода конвективной секции) должна быть поддержана как можно ближе к проектной температуре насколько возможно во время нормальной эксплуатации. Однако, переходная температура не может управляться непосредственно. Это зависит от разработки печи, избыточного воздушного потока, и типа подачи. Переходная температура должна быть сохранена достаточно низко, чтобы избежать трескания и образования кокса в конвективной секции. Допустимая температура выше для более легкого сырья, достигая максимума 6750C (12500F) для этана.

Во время декоксования переходная температура не ограничена составом сырья, и может увеличиться к максимуму 7300C (13500F). Этот

предел был установлен чтобы избежать превышения максимальной допустимой температуре металла трубы 8150C (15000F) на выходе конвективной секции. Спецификация печи должна быть проверена, чтобы подтвердить максимальные эксплуатационные температуры для радиантной и конвективной систему труб.

При нормальных эксплуатационных условиях или во время пара - воздушного декоксования температура выхода радиантного змеевика нельзя допускать превышения 870⁰C (1600⁰F). При условиях чрезвычайного останова большое количество сохраненной высокой температуры в пределах топки может заставить температуру выхода превышать 870⁰C (1600⁰F) в течение короткого периода времени.

Всякий раз, когда используется пар только декоксование (обычно не рекомендуется для новых заводов), температура выхода змеевика должна быть при 1000⁰C (1830⁰F) или выше. Однако, не позволять, чтобы максимальная температура превышала 1040⁰C (1900⁰F) независимо от металлургии радиантного змеевика, поскольку арматуры выхода теряют силу быстро в более высоких температурах.

Движения змеевика: Серьезное сокращение срока службы радиантного змеевика может произойти если змеевик не свободен, чтобы перемещаться как разработано.

Во время нагрева и охлаждения, радиантные змеевики SRT расширяются и сжимаются, и вертикально и горизонтально, в зависимости от длины змеевика, типа системы поддержки и приложенных ограничений. Общее свободное вертикальное расширение - от 150 до 250 мм (6 до 10 дюймов), в зависимости от длины змеевика, позиции, и температуры и металлургии змеевика. Выходные трубы расширяются больше чем входные трубы из-за температурного различия. Змеевики обычно устанавливаются на выходных концах во впускном конусе ЗИА. Некоторые старые печи SRT II и SRT III с верхним боковым выпуском имеют фиксированное вертикальное ограничение в середине змеевика.

Более новые печи строятся с плавающими змеевиками, поддержанными или к пружинам с постоянным грузом или к противовесам. Для того, чтобы минимизировать напряжения, проидымовой трубщие из ограничения дифференциального расширения, обеспечены зазоры в топке и арке, чтобы позволить горизонтальное движение нижних направляющих трубок и стержней верхней опоры, и свободное вертикальное движение.

Вертикальное движение находится далеко от установленной поддержки выходного теплообменника. Когда температура растет, точки выше этой установленной отметки движутся вверх, и точки ниже перемещаются вниз. С понижением температуры положение вернется к начальной позиции.

Важно, чтобы как вертикальные так и горизонтальные перемещения происходили без изгибания. Зазор в изоляции и т.д. должен быть адекватен и в горячем, и в холодном состоянии. Ограничение перемещения может привести к чрезмерному изгибанию трубки, высоким нагрузкам и напряжениям, заканчивающимися преждевременными отказами трубок.

Пружинные поддержки и противовесы разработаны таким образом, чтобы поддерживать вес змеевиков в горячем состоянии. Они должны быть отрегулированы должным образом, согласно определенным рабочим инструкциям, во избежание перегрузки выходных труб и арматур.

Все точки, куда компоненты змеевиков проникают в печь, должны быть проверены во время нагревания или остывания. Точками являются крышки арки вокруг стержней поддержки змеевика, рукава в топке вокруг направляющих трубок в низе змеевика, покрытие футеровки и установка, куда выходные трубы проникают в радиантную и конвективную секцию и, где применимо, люки в конвективной топке вокруг входных рукавов термпары. Любой признак ограничения вертикального перемещения или нормального расширения или сжатия, или чрезмерного износа в этих точках должен быть исследован, чтобы предотвратить повреждение компонентов нагреваемой поверхности.

Со временем при эксплуатационных условиях, змеевики пригибаются, изгибаются или сгибаются и имеют тенденцию изменять их положения, и становятся несколько менее способным поглотить напряжения, проидымовой трубающие от ограничения термических перемещений. Змеевики также становятся более длинными из-за ползучести. Следовательно, контроль критических перемещений и зазоров змеевиков и подвесов в проникновении футеровки должен продолжаться на весь срок службы печи, становясь более критическим со временем.

Так как проект каждого завода изменяется, ссылка должна быть сделана на подробные чертежи для соответствующих зазоров, и т.д. И нижние направляющие (где эти направляющие расширяются сквозь низа печи) и верхние поддержки должны быть отмечены с удобным и легко видимым знаком сноски, как например, окрашенной линией, чтобы контролировать расширение. Движение расширения должно быть проверено каждое 100°C (180°F) во время прогрева, чтобы гарантировать, что пропорциональный объем движения имело место и что все поддержки и направляющие являются свободными. Трубы должны быть проверены на наличие чрезмерного изгиба. Если змеевик не расширился на ожидаемый объем, нагрев должен быть поддержан пока причина не определена и корректирующее действие не предпринято. Движение должно также быть проверено во время остывания, особенно после первого пробега и после технического обслуживания. Ссылка должна быть сделана на подробные чертежи для индивидуальной работы, чтобы определить соответствующий объем перемещения. Должны быть сохранены записи начальных горячих и холодных положений для последующей ссылки.

Печи Луммус обычно снабжаются радиантными настенными газовыми горелками LUM-F серии Джона Зинка, которые включают интегральную акустическую изоляцию. Это - тип премикс горелки, предназначенной инспирировать весь воздух необходимый для полного

сгорания топлива. Вторичные каналы воздуха (также называется дверью или регистром) должны быть обычно закрыты во время работы. Они обеспечены для использования при горении более тяжелых газов, таких как пропан или бутан.

Горелки специально предназначены и калиброваны, чтобы произвести тепловыделение, показанное на спецификациях печи и чертежах горелки при горении указанных топлив. Обязательно, что газовые наконечники горелки сохранены свободными от всех посторонних веществ.

Наиболее новые печи SRT используют горелки LUM-F, которые включают акустическую изоляцию. Хотя коробка изоляции скрывает часть горелки, существенные части очень похожие горелке LUM-R

ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА (ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ)

1. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Этан является наилучшим исходным сырьем для получения этилена.

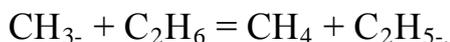
Механизм процесса разложения описывается следующей схемой, которая имеет цепной характер: этан сначала распадается, давая метильный и этильный радикалы:



Данная стадия процесса называется зарождение цепи.

Следовательно, образуются свободные радикалы.

Последние во вторичных реакциях реагируют таким образом:



Эта стадия процесса называется продолжение цепи.

С повышением температуры расщепление идет более глубоко, но дополняется реакциями дегидрирования и циклизации

Сумма реакций (1, 2) может быть выражена уравнением дегидрирования:



В результате дегидрирования при 600 - 650°C начинают появляться очень реакционно-способные диены.

2. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Схема потоков узла пиролиза приведена на рисунке 2.1.

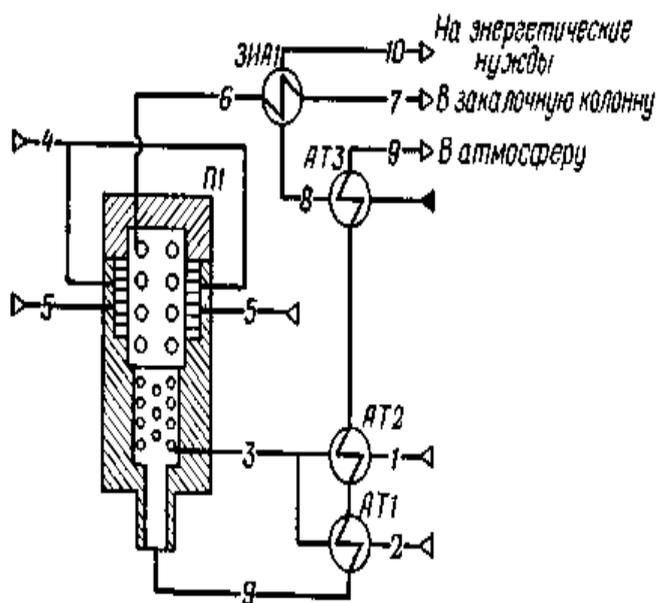


Рисунок 2.1 - Схема потоков узла пиролиза: 1 – этановая фракция; 2 - водяной пар; 3 - парогазовая смесь; 4 - топливный газ; 5 – воздух; 6,7 – пирогаз; 8 - умягченная вода; 9 — продукты сгорания; 10 - пар высокого давления; П1 – печь пиролиза; АТ1 - АТ3 - теплообменники; ЗИА1 - закалочно-испарительный аппарат

Современные установки пиролиза отличаются большой мощностью и высокой степенью утилизации тепла дымовых газов и продуктов пиролиза. Пиролиз осуществляется в трубчатой печи П1, в горелки которой подают топливо и воздух. Тепло топочных газов после их выхода из конвекционной секции используется в теплообменниках АТ1, АТ2 и АТ3 соответственно для перегрева водяного пара, идущего на пиролиз, испарение и перегрева углеводородного сырья и нагревания водного конденсата, используемого для получения пара. После этого топочные газы через дымовую трубу выводятся в атмосферу.

Продукты пиролиза выходят из трубчатой печи с температурой 850 – 870°C. во избежание полимеризации олефинов и осмоления их нужно быстро охладить до 500 – 700°C, т.е. подвергнуть «закалке». Ранее для этой цели служили закалочные аппараты, в которых быстрое охлаждение

достигалось за счет впрыскивания водного конденсата. Теперь применяют закалочно-испарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой газотрубные котлы-утилизаторы. В результате высокой линейной скорости продуктов пиролиза, движущихся по трубам, предотвращается оседание твердых частиц на стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое охлаждение до 350 – 400 °С. За счет этого тепла из водного конденсата, поступающего в ЗИА, генерируется пар высокого давления (11 – 13 МПа), который отделяется в паросборнике 6, перегревается до 450 °С в одной из секции печи П1 и затем используется для привода турбокомпрессоров.

Частично охлажденные продукты пиролиза направляются в колонну первичного фракционирования, которая орошается легким маслом и тяжелым циркулирующим маслом. За счет испарения первого масла и нагревания второго продукты пиролиза охлаждаются до 100 – 120 °С; из них конденсируется тяжелое масло, которое в нижней части колонны первичного фракционирования улавливает сажу и кокс. Из этой смеси отделяется кокс в фильтре, а тепло тяжелого масла (фильтрата) используется в теплообменнике для подогрева оборотной воды. Циркулирующее тяжелое масло отводят с одной из нижних тарелок колонны первичного фракционирования, и его тепло утилизируют для получения пара в котле-утилизаторе с паросборником. полученный пар перегревают в теплообменнике 2, и он служит для разбавления углеводородного сырья при пиролизе. Циркулирующее масло после котла-утилизатора закачивают на орошение колонны первичного фракционирования.

Охлажденные до 100 – 120 °С продукты пиролиза вместе с водяным паром-разбавителем направляются в колонну, орошаемую охлажденной водой. В результате этого из газа пиролиза конденсируются вода и так называемое легкое масло, а газ пиролиза выводится на установку разделения. Легкое масло отстаивается от воды в сепараторе, частично

направляется на орошение колонны первичного фракционирования, а остальное количество выводится с установки на дальнейшую переработку.

Горячая вода из сепаратора проходит узел очистки, после чего часть ее через теплообменник возвращается в котел-утилизатор и затем в виде пара идет на пиролиз. Другая часть воды направляется в системы утилизации ее тепла (например, отопление помещений, подогрев технологических потоков), дополнительно охлаждается в холодильнике и возвращается на орошение в колонну легкой фракции.

ГЛАВА VI. ОСНОВНЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЗРАБОТКИ И РЕКОМЕНДАЦИИ

При действующем печи и его производительности на ШГХК имеется

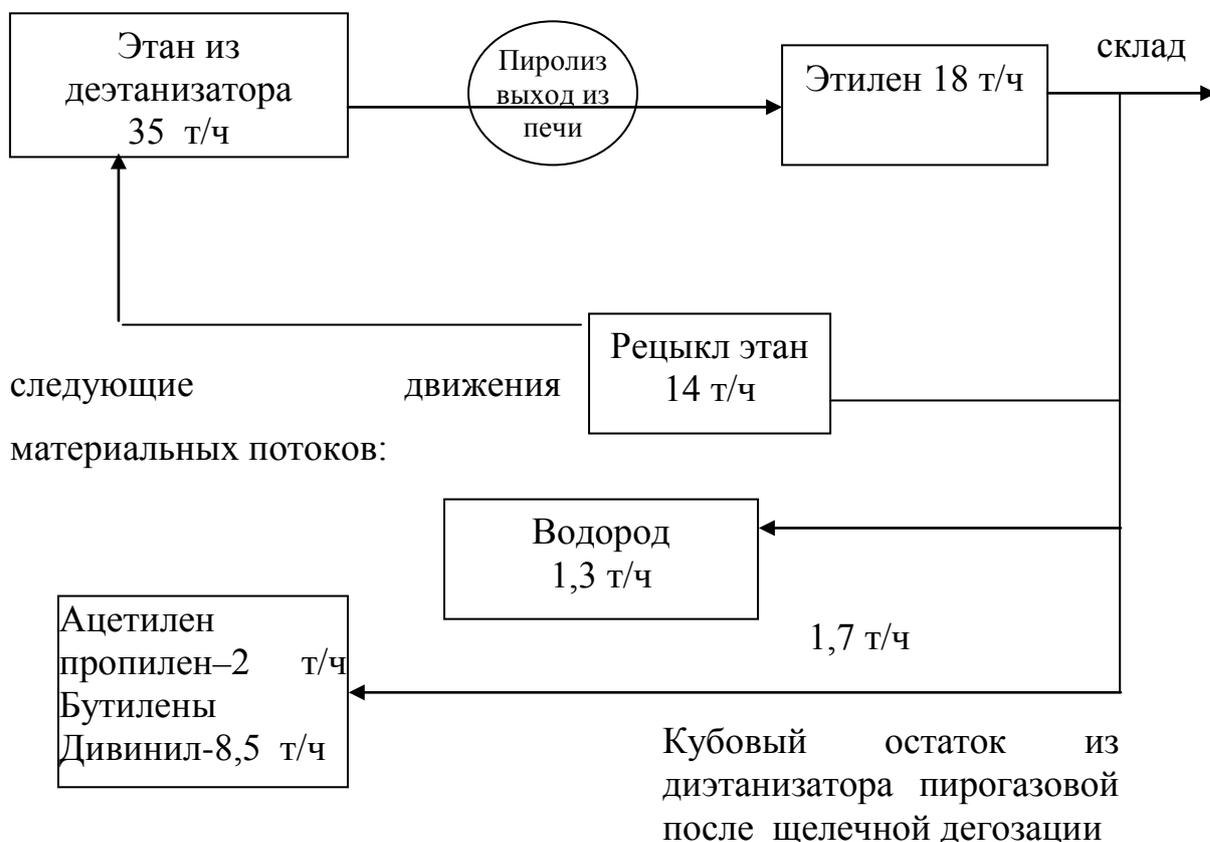


Схема 1.

Указаны в схеме 1. материальные данные потоки соответствует режиму печи при котором конверсия этана в этилен равняется 33 %.

По разработанным параметрам стабильной работы печи предложенные из достигнутых максимальной конверсии равным 3 % производим расчёты эффективные.

Технико-экономические показатели настоящей разработки:

Расчёт увеличения выработки этилена из-за роста конверсии:

$$G_3 = \frac{38 \cdot 18}{33} = 20,73 \text{ т/ч} \quad \text{этилен}$$

$$\text{Прирост: } \Delta = 20,73 - 18,0 = 2,73 \text{ т}$$

Расчёт экономической эффективности в натуральном выражении за час работы печи в указанных стабильных параметрах:

$$\text{Эф} = 2,73 \cdot 485 = 1324 \text{ сым/ч}$$

Газовой экономический эффект:

$$\text{Эг} = 1324 \cdot 103 \cdot 8000 = 106 \cdot 109 \text{ сым/ч}$$

Выше приведенная схема 1 после расчет – приобретает следующий

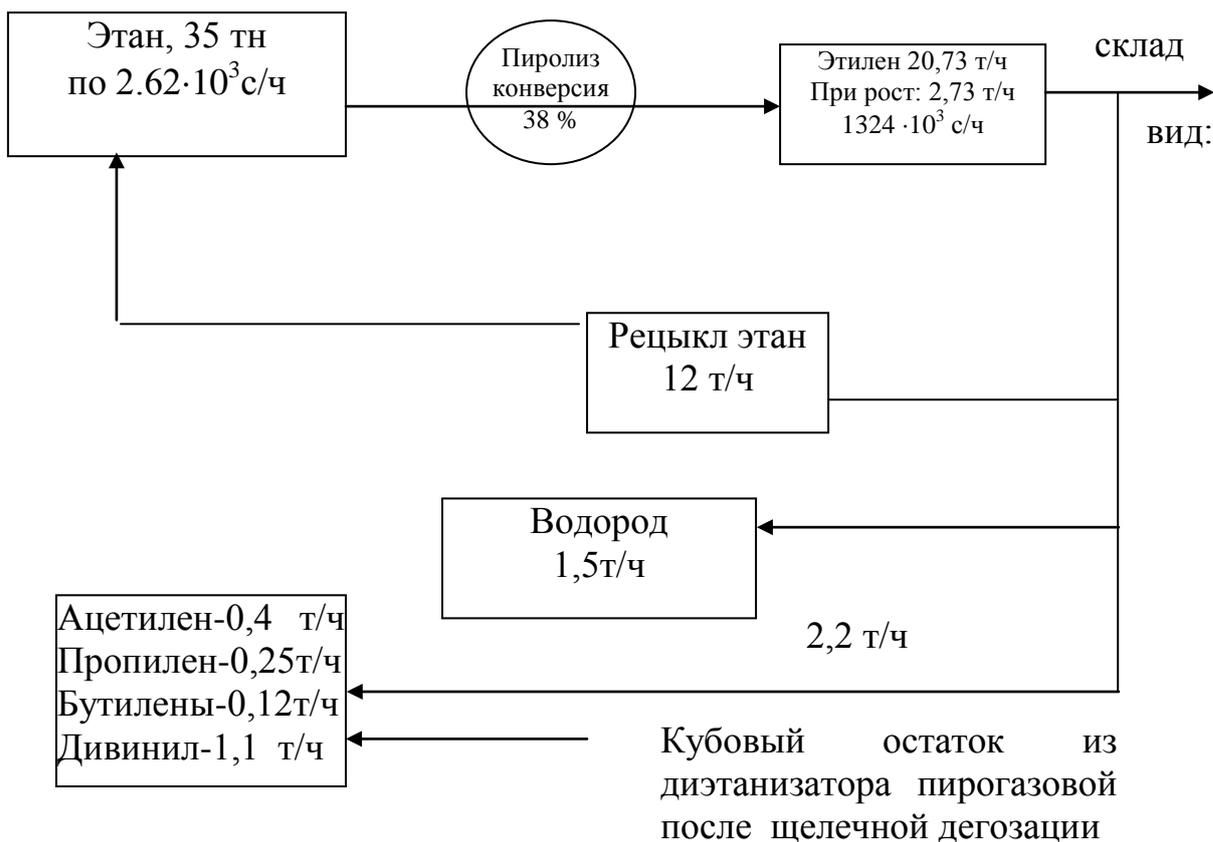


Схема 2.

Учитывая положительных технико-экономических показателей и результатов разработки по работе можно предложить следующих рекомендаций:

не изменяя технологических характеристик самой печи с эффективностью подогреваем и выбран соотношений парогазовой смеси можно стабилизировать условия работы:

сказанных условий стабилизации работы печи можем опробировать в производственных условиях, что даёт немало экономической внутризаводской выгоды;

для наработки предложений диссертации необходимо создать нормативные документы на опытно-промышленной их проверки.

Таким образом, результаты научно-практических изыскания диссертации имеет немаловажный производственный интерес и имеет большой социально-экономические эффективности.

ВЫВОДЫ

На основании изучения теоретических основ процесса пиролиза углеводородов на катализаторах и технологий получения моноолефинов из литературных первоисточников определен основные научные аспекты данного исследования;

Охарактеризованы основные показатели печи пиролиза и разработаны метод анализа составляющих пирогаза, в частности этилена, этана и др. Для точности данных работ и чистоты этилена использованы физические методы анализа (что указывает на 98,9 % чистоты);

Рассматривая закономерности изменения параметров работы печи пиролиза по оптимальному выходу установлено что температура печи пиролиза должно быть 830-835°C соотношение парогазовой смеси не должен превышать 35/65-37,5/62,5 % %;

Повременное исследование параметров печи (Т°C), Рп/г смеси, времени контакта парогазовой смеси с каталитической трубой установлено что, выше приведенных условиях стабилизирован работа печи с максимальной конверсией (59-60 %) этан в этилен;

На основании технико-экономических расчётов разработанного предложения получен высокие социально-экономические эффективности, что легко за основу выработки рекомендации практического их применения в ШГХК.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Президента республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании кабинета министров, посвященном итогам социально-экономического развития в 2013 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2014 год. http://www.press-service.uz/ru/news/show/main/doklad_prezidenta_respubliki_uzbekist_4/
2. И.А. Каримов Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана. Ташкент, Узбекистан, 2000, 48с.
2. Химия и общество. Американское химическое общество: Пер. с англ. М.: Мир, 1995. 560 с..
- 3.Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Е. Бабаш, В.А. Меньшиков и др. Пиролиз углеводородного сырья/ М. Химия, 1987, 240с
4. Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. ПИРОЛИЗ, Технология нефтехимического синтеза, ч. 1, М., 1973.
- 5.Смидович Е. В., Деструктивная переработка нефти и газа, 2 изд., М., 1968 (Технология переработки нефти и газа, ч.
6. ШГКМ Регламент, Руководство по эксплуатации. 2001.
7. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997.
8. Chemical industry. Update. 15 апреля 1990г.
9. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с
10. Сталл Д., Витрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений./пер. с англ. В.А. Левицкого/под ред. Я. И. Герасимова. М.: Мир, 1971. 807с.

11. Барабанов Н. Л., Крейнина Г. ПИРОЛИЗ, Жагфаров Ф. Г., Пятилетов В. И. Пути интенсификации процессов производства низших олефинов \Сб. трудов ВНИИОС. М: ЦНИИТЭнефтехим. 1985. С. 42-47.
12. Адельсон С. В., Воронцова Т. А., Мельникова С. А. и др. \Нефтехимия. 1979. Т.19.№ 4. С. 577-582.
13. Vajus M., Vesely V. Способ ингибирования коксообразования. А. с. 180860 ЧССР. 1979. МКИ С 07 с 3\08, 149\00.
14. Зеленцов В. В. Пиролиз углеводородного сырья в присутствии водорода. Дис. На соискании уч. Степиролиз Канд. Техн. Наук. М., МИНХ и ГП им. И. М. Губкина. 1976. 156 с.
15. Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Е. Бабаш, В.А. Меньщиков и др. Пиролиз углеводородног сырья/ М. Химия, 1987, 240с
16. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М. Химия, 1976. 312 с
17. Rice F. O., Herzfeld K.F. // J/ Am. Chem. Soc. V. 56. N 2 P. 284-289.
18. Адельсон С. В., Никонов В. А., Крейнина Г. ПИРОЛИЗ и др. \Хим. и технол. Топлив и масел. 1980. № 7. С. 19-22.
19. Rice F. O., Herzfeld K.F. // J/ Am. Chem. Soc. V. 65. N 4 P. 590-595.
20. Ethylene furnace training course for Process/Plant Engineers. ABB Lummus Global. 2000. Singapure.
21. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Химия, 1976. 312с.
22. Zdonik S.B., Green E. J., Hallee L. P. // Oil a. Gas J. 1967. V. 65. N 34. P. 86-89.
23. Бродский А.М., Калинин Р. А., Лавровский К. ПИРОЛИЗ и др. // ДАН СССР. 1965. Т. 163. №4. С. 920-923.
24. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М. Химия, 1970. 224с.
25. Шевелькова Л. В. Бродский А. М., Калинин Р. А., Лавровский К. ПИРОЛИЗ // ДАН СССР. 1965. Т. 12. №2. С. 409-412

26. Калинин Р. А., Мальцева Л. Е., Белостоцкий М.Г., Фейгин Е. А.
//Нефтехимия. 1972.Т.12.№5. С. 698-705.
- 27.Магарил Р.З.//Хим. кинетика и катализ. М. Наука. 1979. С. 82-85
28. Шевелькова Л. В. Бродский А. М., Калинин Р. А., Лавровский К. ПИРОЛИЗ//Нефтехимия . 1972.Т. 12.№5. С. 693-697.
29. Benson S.W., Naugen G.R. //J. Phys.-Chem. 1967.V.71.N6. P. 1735-1746.
30. Grisdale R. O.// J. Appl. Phys. 1953. V24. N2. P. 128-136.
31. Денисевич Е.В., Теснер ПИРОЛИЗА.//ДАН СССР. 1973. Т. 212. №3. С. 660-662.
32. Kinney R. E., Del Bel. E. // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46. N 3 P.258-264
33. Vokros J.C. //Chem. a Phys. Of Carbon. 1969. V. 5. P.118.
34. Березина З. Н. , Магарил Р.З. //Основной органический синтез и нефтехимия. Выпиролиз 4. Ярославль. Изд-во Ярославского политехнич. Ин-та. 1975. С. 8-9.
35. Fitzer E., Muller K.,Schaefer W.// Chem. a Phys. Of Carbon. 1971. V. 7. P.237-383
36. Groff M. J., Albright L. F.//Carbon. 1982.V.20.N 4. P. 319-330
37. Dluzniewski J., Oriss R., Wallase J.//Oil a Gas J. 1981. V. 79. N 15 P. 121-130.
38. Dienfendorf R. J//Chim. Phys. 1960.V. 57.N10 P. 815-821.
- 39.Leftin G. P., Corte Z. A. //Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Develop. 1972. V. 11. P. 613-617.
40. Nowowiejski B., Oriss R.//Petr. Et techn. 1984. N 305. P. 30-37.
- 41.Welther k., Szalai O. Hungar J. Industr. Chem. 1977. V. 5. N 3. P. 233-244.
42. Petrol. a. Petrochem. 1968. N 3. P. 85.
43. Кугучева Е. Е., Машинский В. И., Гамбург Е. Я. Беренц А. Д.\\Хим. Пром. 1985. № 3. С. 10-12.

44. Паушкин Я. М., Ликумович А. Г., Никифоров ПИРОЛИЗ А. и др. Разработка и усовершенствование технологии химических производств. Стерлитамак: Башкир. Респиролиз Правл. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1969. С. 96-98.

45. Мухина Т. Н., Чёрных С. ПИРОЛИЗ, Беренц А. Д. и др. Пиролиз углеводородного сырья в присутствии катализаторов. М., ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 72 с.

46. Japan Chem. Week. 1983. V. 24. N 1226. P. 2.

47. Ennis V.P., Boyd H. B., Oriss R./High Temperature Chem. Reaction Engineering Symp. Narrogate. 1975. Long. 1975. P. 12/1-12/10.

48. Horak J., Stunova M. S.//Chem. Technik. 1981. Bd. 33. N 8. P. 406-410.

49. Свинухов А. Г. Высокотемпературные процессы пиролиза и гидропиролиза нефтяного сырья. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 36 с.

50. Ентус Н. Р., Шарихин В. В. Газовые горелки трубчатых печей. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 55 С.

51. Petrol. a. Petrochem. 1968. N 3. P. 85.

52. Picciotti M. //Hydroc. 1980. V. N 4. P. 223-228.

53. Kopernicky I.//Ropa aUhlis. 1982. V. 24. N. 3. P. 158-172.

54. Nowar S. //Sitzungsber Acad. Wiss. DDR, Nath-Naturwiss.-Techn. 1980. Bd. 12. N 3. S. 3-27.