

АГТУ

ЗАКАЗ 13/
12.03.07г.

ТИРАЖ 50

**АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра "Химическая технология переработки нефти и газа"

Каратун О.Н., Морозов А.Ю., Лаврентьева Т.А.

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВОК ПИРОЛИЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Методические указания к выполнению курсового и дипломного проекта
для студентов специальности 240403.65, 240401.65, 240404.51 и направления
240100 дневной и заочной форм обучения



Автор – Каратун О.Н., Морозов А.Ю., Лаврентьева Т.А.

Прсектирование установок пиролиза низкомолекулярного углеводородного сырья. Методические указания к выполнению курсового и дипломного проекта для студентов специальности 240403.65, 240401.65, 240404.51 и направления 240100 дневной и заочной форм обучения. Астрахань: АГТУ, ХТНГ, 2007, 84 с.

Рецензент - к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Астраханского государственного технического университета Пихалова Н.В.

Методические указания рассмотрены на заседании кафедры "Химическая технология переработки нефти и газа" «19» 12 2006 года, протокол № 16 и рекомендованы к внутривузовскому изданию.

Содержание

Введение.....	4
1. Основные положения по содержанию проекта.....	5
2. Общие сведения о процессе пиролиза	6
2.1. Физико-химические основы процесса пиролиза.....	6
2.2. Химизм пиролиза углеводов	9
2.3. Влияние основных технологических параметров на процесс	14
2.4. Характеристика сырья пиролиза.....	17
2.5. Состав и свойства продуктов пиролиза.....	18
2.6. Технологическая схема процесса пиролиза.....	19
2.7. Аппаратурное оформление процесса.....	21
3. Расчет основных аппаратов установки пиролиза	26
3.1. Материальный баланс установки пиролиза	26
3.2. Технологический расчет основных аппаратов установки	27
3.2.1. Расчет реактора пиролиза.....	27
3.2.2. Расчет закалочного-испарительного аппарата.....	45
3.2.3. Расчет котла-утилизатора	52
3.2.4. Расчет пенного аппарата.....	54
3.2.5. Расчет оросительного холодильника.....	57
3.2.6. Расчет холодильника.....	60
Список рекомендуемой литературы.....	62
Приложения	64

Введение

Нефть и газ не только являются базой для производства полупродуктов для химической промышленности, но и обеспечивают развитие топливной базы для энергетики и растущего парка транспортных средств различного назначения. В этой связи вопросы углубленной переработки углеводородного сырья имеют важное значение. Повышение степени использования сырья однозначно требует увеличения выхода целевых продуктов, а также снижения удельных затрат, в том числе энергетических, на их производство. Все это свидетельствует о том, что повышение экономической эффективности и экологической чистоты существующих и вновь разрабатываемых технологических процессов является важнейшей научно-технической задачей и народнохозяйственной проблемой.

Традиционным и достаточно эффективным процессом производства полупродуктов для органического синтеза является пиролиз в трубчатых печах, обеспечивающий получение низших олефинов (этилена, пропилена, бутенов), дивинила и ароматических углеводородов в необходимых количествах. До настоящего времени сырьем для пиролизных установок служат легкие углеводороды (попутный газ от добычи нефти, газы нефтепереработки, легкие прямогонные бензиновые фракции и т. п.), однако, разрабатываемые на перспективу процессы способны базироваться и на более тяжелых видах сырья [1]. Преимуществом пиролиза, как процесса для получения полупродуктов органического синтеза, является относительная простота его технологического и аппаратного оформления. Вместе с тем высокотемпературные превращения углеводородного сырья, сопровождающиеся образованием и отложением углеродистых продуктов на нагретых поверхностях, требуют введения в зону реакции значительных по объему количеств инертного разбавителя, роль которого чаще всего в промышленных условиях выполняет водяной пар. Положительное влияние водяного пара заключается в увеличении продолжительности безостановочной работы пиролизных печей. В тоже время использование водяного пара влияет на ухудшение экономических и экологических характеристик процесса в целом. Водяной пар, являясь, по существу, балластом процесса, требует тем не менее значительных затрат тепловой энер-

гии на его перегрев и последующее охлаждение, а образующийся конденсат, загрязненный продуктами пиролиза, увеличивает нагрузку на водоочистные сооружения. В этой связи при модернизации существующих пиролизных установок и проектировании новых большое внимание уделяется снижению удельных энергозатрат и возможности максимальной рекуперации тепла с помощью закалочных-испарительных устройств [2].

1. Основные положения по содержанию проекта

Работа над проектом установки пиролиза низкомолекулярного углеводородного сырья способствует углублению, закреплению и систематизации знаний, полученных студентами при изучении теоретического материала и при прохождении ознакомительных и производственных практик на нефте- и газоперерабатывающих заводах. В процессе проектирования формируются навыки по использованию методов и приемов проектирования технологических блоков и основных аппаратов.

Цель проектирования - закрепление теоретического материала и знакомство с основами проектирования технологических установок, в конкретном случае - установки пиролиза низкомолекулярного углеводородного сырья.

Руководитель проекта выдает студенту задание, которое является основанием для проектирования. Проект выполняется самостоятельно при консультации руководителя. Примерный объем проекта определяется методическими указаниями по оформлению курсовых и дипломных проектов и уточняется руководителем проекта. Оформление титульного листа расчетно-пояснительной записки приводится в приложении 1.

В состав проекта входит расчетно-пояснительная записка и графическая часть. В расчетно-пояснительной записке рассматриваются теоретические основы проектируемого процесса, и производится расчет основного оборудования установки.

В пояснительной записке должны быть освещены следующие вопросы:

- место процесса в схеме глубокой переработки углеводородного сырья, со-

временное состояние процесса;

- качество сырья и получаемых продуктов;
- краткий анализ вариантов промышленного оформления процесса, обоснование выбора технологической схемы, ее детальное описание с указанием процессов, происходящих в основных аппаратах, и их рабочего режима;
- технологический расчет основных аппаратов установки с полными материальными и тепловыми балансами;
- основные положения по охране труда и технике безопасности;
- основные расходные показатели по воде, пару, электроэнергии.

Пояснительная записка должна начинаться оглавлением и заканчиваться списком литературы. Последовательность расположения основных разделов пояснительной записки приводится в приложении 2.

Объем пояснительной записки не более 50 листов.

Графическая часть проекта выполняется в соответствии с требованиями ЕСКД на листах ватмана формата А1.

В процессе проектирования студент должен регулярно отчитываться перед руководителем о ходе выполнения проекта.

Проектирование завершается защитой проекта, которая подводит итог самостоятельной работы студента. На защите студент должен показать знание теоретических основ процесса, умение обосновать выбор аппаратного оформления проектируемой установки, знать назначение и устройство аппаратов, принципы управления технологическим режимом, знать характеристики сырья, получаемых продуктов и пути их рационального использования.

2. Общие сведения о процессе пиролиза

2.1 Физико-химические основы процесса пиролиза

Пиролиз – это процесс глубокого разложения углеводородного сырья (жидкого и газообразного), протекающий при высоких температурах. Режим может быть направлен на получение максимального выхода этилена, пропилена или бутенов и бутадиена. Наряду с газом образуется некоторое количество жидкого

продукта - смолы, содержащей значительные количества моноциклических (бензол, толуол, ксилолы) и полициклических ароматических углеводородов (нафталин, антрацен). Долгое время, пока не был разработан процесс каталитического риформинга, пиролиз являлся практически единственным промышленным методом получения ароматических углеводородов из нефти [3].

Сырье для пиролиза весьма различно. Пиролизу подвергают газообразные углеводороды (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые бензины, керосино-газойлевые фракции, нефтяные остатки). Выбор сырья определяется в первую очередь целью пиролиза. Для производства этилена содержащего газа пригодно любое сырье, но наибольший выход дает этан. Для получения высокой концентрации пропилена в газе пиролиз этана непригоден, так как этан в основном дегидрируется до этилена. Соответственно, для получения высоких выходов бутадиена не использует ни этан, ни пропан. При выборе сырья учитывают также его ресурсы, связанные с направлением и уровнем развития нефтеперерабатывающей и газовой промышленности данной страны. Повышение требования к моторным качествам бензинов дало возможность использовать как сырье пиролиза и газовый бензин и низкооктановые бензины прямой гонки. Одновременно в качестве сырья использовали и газообразные углеводороды природных и заводских газов. Пиролиз газообразного сырья (особенно этана) дает более высокие выходы этилена, чем пиролиз жидкого сырья [4].

В настоящее время пиролиз рассматривается как один из основных источников бензола, ксилолов, циклопентадиена, цикlopентена, изопрена, стирола, нафталина, нефтеполимерных смол, сырья для производства технического углерода, растворителей, специальных масел. Получение ряда химических продуктов из смолы пиролиза успешно конкурирует с традиционными процессами их получения.

Термическое разложение углеводородов представляет собой сложный процесс, который можно представить как ряд протекающих последовательно и параллельно химических реакций с образованием большого числа продуктов. Энергетические характеристики реакций, выражаемые термодинамическими соотно-

шениями, определяют направления и максимальную равновесную степень превращения по ним исходных веществ. Равновесную степень превращения по химической реакции можно вычислить из уравнения зависимости константы равновесия K_p от изменения стандартной энергии Гиббса (свободной энергии, G°) [5]:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (1)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса определяется разностью стандартных значений энергии Гиббса образования конечных и исходных веществ реакции. Степень превращения χ исходных веществ по реакции является однозначной функцией константы равновесия K_p , аналитическое выражение которой определяется стехиометрией реакции.

В результате термического разложения углеводородов получают различные продукты и в том числе низшие олефины, метан, а также другие алканы меньшей молекулярной массы, чем исходный. Так, при описании пиролиза этана молекулярными реакциями основной является реакция дегидрирования с образованием этилена. При пиролизе пропана наряду с дегидрированием до пропилена происходит расщепление до этилена и метана.

Одной из реакций пиролиза алканов является разложение их на углерод и водород. С повышением температуры равновесная степень разложения алканов и олефинов по этой реакции возрастает, а ацетилена — падает. Поэтому при температуре 1400 К ацетилен становится термодинамически более стойким, чем этилен. Стабильность углеводородов к разложению по этому направлению уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Практически в условиях пиролиза, т. е. при малом времени пребывания сырья в зоне реакции, распад алканов и олефинов на углерод и водород, несмотря на его большую равновесную вероятность, осуществляется из-за кинетических ограничений в небольшой степени.

В соответствии с результатами термодинамических расчетов пиролиз углеводородов для производства низших олефинов целесообразно осуществлять при довольно высоких температурах, превышающих 600–700 °С и для получения этилена необходима более высокая температура, чем для преимущественного произ-

водства пропилена. Верхний предел температуры процесса определяется возможностью проведения его без значительного образования ацетилена. Согласно данным термодинамических расчетов пиролиз следует проводить при низком давлении, желательно приближающемся к атмосферному, и при достаточном разбавлении сырья водяным паром.

2.2 Химизм пиролиза углеводородов

Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно расчленить на две последовательные стадии. На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных углеводородов или равным числом атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются реакциям дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных (циклополиенов) и ароматических углеводородов. В дальнейшем ходе реакции получают все более сложные многоядерные ароматические углеводороды. В итоге эти соединения, выделяя водород и частично адсорбируясь на поверхности реакторов, образуют твердую пленку углерода, так называемый, пиролизный кокс. Последний может получаться и при прямом разложении углеводородов на углерод и водород.

Пиролиз, подобно крекингу, протекает по радикально-цепному механизму, первоначально предложенному Райсом. Доказательством радикально-цепного механизма является ускорение процесса инициаторами и торможение ингибиторами.

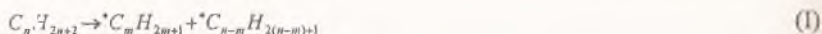
Известно, что радикально-цепной процесс состоит из стадий инициирования, развития цепи и обрыва цепи. В конечном итоге получается смесь легких углеводородов, богатая олефинами. Дегидрирование соответствующих олефинов приводит к образованию ацетилена и его производных, а также бутадиена и других диеновых углеводородов, обладающих высокой реакционной способностью. Последние в условиях пиролиза вступают в реакции циклизации или Дильса-

Альдера. При дегидрировании из циклоолефинов получают арены, в частности бензол, являющиеся, в свою очередь, предшественниками полициклических углеводородов и кокса. Протеканию последних реакций (значит, и увеличению отложения кокса) благоприятствует повышение температуры до 900-1000°C. Другой нежелательный процесс - полимеризация ненасыщенных углеводородов в условиях пиролиза практически не протекает. Это реакция экзотермична и начинается лишь при понижении температуры. Быстрое преодоление температурной области, где она уже возможна, и скорость ее еще высока - основная задача стадии охлаждения газов пиролиза [6].

Процессу пиролиза присуще очень глубокое разложение исходного сырья. Наряду с первичными реакциями расщепления, в результате которых образуются непредельные углеводороды, протекают вторичные реакции изомеризации, циклизации и уплотнения продуктов первичного расщепления. Образование сложной смеси продуктов процесса пиролиза - от газообразных до твердых (кокс) - обусловлено протеканием большого числа разнообразных реакций.

Алканы. Термическое разложение алканов является чисто радикально-цепным процессом и протекает согласно механизму Раиса - Герцфельда - Косякова [2].

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 изостроения наиболее вероятен разрыв связи C-C между двумя третичными атомами, затем между вторичным и третичным атомами, еще менее вероятен разрыв связи между первичным и третичным атомами и, наконец, наименее вероятен разрыв связи между двумя вторичными атомами углевода [7]. Образовавшиеся радикалы, большие чем $\cdot CH_3$ и $\cdot C_2H_5$, как правило, распадаются с разрывом ослабленной связи C-C, находящейся в β -положении к атому C, обладающему свободной валентностью.

В результате разрыва связи C-C алкилрадикала в β -положении к ненасы-

шенному атому С получается этилен (или более высокомолекулярный олефин, например пропилен, изобутен и т. д.) и меньший алкилрадикал, который, в свою очередь, подвергается дальнейшему разложению аналогичным путем, до тех пор, пока не образуются радикалы $^{\bullet}\text{CH}_3$ или $^{\bullet}\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{H}^{\bullet}$.

В схеме реакций пиролиза алканов учитывают изомеризацию первичных радикалов во вторичные через промежуточные, преимущественно шестичленные циклы [7]. Реакции изомеризации эндотермичны (20–30 кДж/моль), следовательно, с повышением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что способствует увеличению скорости образования этилена.

Циклоалканы. Из циклоалканов в состав сырья для промышленного пиролиза входят только циклопентан, циклогексан и их алкилзамещенные. Основные продукты разложения циклопентана – этилен и пропилен, а при значительной степени разложения циклопентана образуется цикlopentadien. Реакция протекает преимущественно по радикально-цепному механизму [8].

В отличие от циклопентана циклогексан не дает при разложении заметных количеств циклогексадиена; реакция дегидрирования его с образованием бензола также практически не идет, но наряду с этиленом образуется бутадиен-1,3.

При разложении метилциклогексана и метилциклопентана предпочтительной первичной реакцией является отрыв радикала $^{\bullet}\text{CH}_3$ [8]. Образовавшиеся цикlopentил- и циклогексил-радикалы разлагаются далее.

Циклоалканы с боковой цепочкой, имеющей два или более атома углерода, распадаются в начальной стадии реакции по связи С–С между первым и вторым от нафтенного кольца атомом углерода. В меньшей степени происходит разрыв связи С–С между нафтенным кольцом и боковой цепью с дальнейшим разложением образовавшихся радикалов по известным схемам.

Олефины и бутадиен-1,3. Олефины, как правило, в качестве сырья пиролиза не применяют. Однако низшие олефины и бутадиен-1,3 образуются на ранней стадии реакции пиролиза в значительных количествах, при этом также в небольших количествах получают высшие олефины – C_5 и выше.

Для разложения олефинов более высокомолекулярных, чем этилен, предло-

жена общая схема [2]. 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 $H^\bullet$ или $^{\bullet}CH_3$ 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 [8].

Распад образующихся алкил- и алкенилрадикалов 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 [9].

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 [2].

Образование жидких продуктов. Основным компонентом жидких продуктов пиролиза являются ароматические и алкилароматические углеводороды. В составе жидких продуктов пиролиза имеются также алкены, в том числе значительное количество диенов и циклодиенов. Присутствуют в некотором количестве и алканы, представляющие собой в основном непрореагировавшие компоненты сырья пиролиза.

Ароматические углеводороды образуются на поздней стадии термического разложения, когда в зоне реакции имеются в достаточной концентрации низшие олефины — этилен и пропилен.

В условиях пиролиза образуется большое количество нафталина и других конденсированных углеводородов (антрацен, фенантрен и др.) [2].

Дегидрирование осуществляется путем радикально-цепных реакций. Образование более сложных ароматических соединений продолжается далее с участием C_4H_6 и C_2H_4 .

Толуол термически значительно менее стабилен, чем бензол, так как энергия разрыва связи C—H в его метильной группе примерно равна энергии связи C—C насыщенных углеводородов [8]. Основные продукты разложения толуола — бензол, метан, водород, 1,2-бифенилэтан.

Пиролиз алкилароматических углеводородов с числом атомов углерода в алкильной группе два и более протекает значительно легче, чем толуола, поскольку эти углеводороды имеют ослабленную C—C-связь в β -положении к бензольному кольцу.

В продуктах пиролиза наряду с бутадиеном-1,3 присутствуют в заметных количествах высшие диены, особенно диены C_5 , в том числе изопрен, пентадиен-1,3, при жестких условиях пиролиза — циклопентадиен. Последний может получаться из цикlopentана в результате радикально-цепного процесса дегидрирования [8]. Возможно также образование его из этилена и пропилена с промежуточным образованием этенил- и пропенил-радикалов.

Образование и отложение кокса. Кокс может образовываться путем конденсации и дегидроконденсации алкенов и ароматических углеводородов, получившихся на первичных стадиях реакции, либо в результате разложения исходных углеводородов непосредственно или через промежуточные радикалы (например, $\cdot CH_3$, $\cdot CH_2$) на углерод и водород [2, 8].

В первом варианте имеющиеся в реакционном объеме алкены и ароматические углеводороды подвергаются реакциям конденсации, поликонденсации и дегидрополиконденсации с образованием поликонденсированных ароматических углеводородов [8]. 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 образовывать 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 пирсгаза [8].

2.3 Влияние основных технологических параметров на процесс

Факторами, которые можно в определенных пределах задавать, влияя на результаты пиролиза, являются температура, давление, время реакции и качество сырья.

Температура.

Для реакций первого порядка, механизм которых не изменяется с изменением температуры, время реакций, необходимое для достижения заданной ее глубины, изменяется с изменением температуры согласно уравнению:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E}{R}} \quad (2)$$

Для реакций других порядков это уравнение справедливо при постоянстве начальной концентрации.

При энергии активации пиролиза $270 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ повышение температуры от 600 до 700°C снижает время достижения заданной степени превращения в 46 раз, от 700 до 800°C — в 22 раза и от 800 до 900°C — в 13 раз. Однако энергия активации пиролиза изменяется с его глубиной. Если на начальных стадиях цепи инициируются при распаде связей $\text{C}_3\text{H}_5\text{—R}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—R}$, то при большой глубине реакции, при образовании существенных количеств аллена, наиболее быстрой реакцией инициирования цепей становится реакция типа



Эндотермичность этой реакции примерно на $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше, чем реакции мономолекулярного распада по ослабленной сопряжением углерод-углеродной связи.

Применительно к термическим превращениям углеводов температура процесса не только влияет на время, необходимое для достижения заданной глубины, но и сильно изменяет состав продуктов. Во-первых, может существенно измениться механизм первичной реакции, во-вторых — направление и доля вто-

ричных реакций.

Образующиеся в ходе процессов радикалы способны вступать как в реакцию распада (это, конечно, не касается таких радикалов, как CH_3^* , $C_6H_5^*$), протекающую с высокой энергией активации, так и в реакции присоединения, замещения, проходящие с низкой энергией активации. Повышение температуры, в большей степени ускоряя реакции с более высокими значениями энергии активации, увеличивает роль реакций распада. Наиболее существенно влияет температура на «судьбу» радикалов *трет*- $C_4H_9^*$, *изо*- $C_3H_7^*$ и $C_2H_5^*$. С повышением температуры выход 2-метилпропена, пропена и этилена увеличивается, снижая выходы соответственно изобутана, пропана и этана [8].

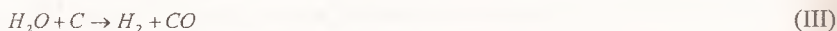
Повышение температуры снижает селективность образования радикалов при реакциях замещения, что повышает образование первичных радикалов и снижает роль изомеризации первичных радикалов во вторичные, так как распад идет с большей энергией активации, чем изомеризация. Это также приводит к увеличению выхода этилена [8].

Давление.

Повышение давления при данной температуре снижает долю радикалов $C_2H_5^*$, *изо*- $C_3H_7^*$, *трет*- $C_4H_9^*$, распадающихся на алкен и атом водорода, и соответственно повышает роль реакций замещения для этих радикалов, в результате снижаются выходы низших алкенов и водорода и возрастают выходы этана, пропана, изобутана. Компенсация повышения давления повышением температуры практически невозможна [8].

Для получения высокого выхода этилена при пиролизе требуется высокая температура и соответственно малое время реакции. При пиролизе в трубчатых печах малое время реакций, требующих больших скоростей сырьевого потока, достигается при преодолении значительных гидравлических сопротивлений. В результате создается повышенное давление на входе в реакционный змеевик. Применяется разбавление углеводородного сырья инертным разбавителем, чем обеспечивается необходимое общее давление при низком парциальном давлении углеводородов [8]. В качестве инертного разбавителя применяют водяной пар, ко-

торый легко отделяется от продуктов пиролиза конденсацией. Кроме того, водяной пар в некоторой степени снижает отложение пироуглерода в результате его газификации по реакции



Время реакции.

Пиролиз является совокупностью последовательных реакций, при которых целевые продукты (этилен и пропилен) образуются при распаде как исходного сырья, так и первичных продуктов его разложения, и также подвергаются разложению. Поэтому важно обеспечить время реакции, соответствующее максимальному выходу целевого продукта [10].

Увеличение времени контакта, связанное с уменьшением подачи сырья в змеевик, может привести к резкому снижению скорости газового потока в змеевике. При этом ухудшается передача тепла к сырию.

Время пиролиза для достижения максимального выхода этилена должно обеспечить степень распада исходного сырья порядка 0,90 - 0,95, и тем меньше, чем выше температура пиролиза. Оно снижается от 1 с при 780—800 °С до 0,1 с при 900—920 °С. Максимальный выход пропена при данной температуре пиролиза достигается при значительно меньшем (в 2—4 раза) времени реакции [10].

Разбавление сырья.

Разбавление пиролизного сырья каким-либо *инертным разбавителем* (азот и др.) или *водяным паром* во многом равнозначно повышению давления. Экспериментальные и промышленные данные показывают, что при вводе в реакционную зону водяного пара выход олефинов несколько возрастает. Водяной пар, разбавляя реагирующие вещества, уменьшает вероятность столкновения между собой молекул олефинов и снижает роль реакций полимеризации и конденсации. При разбавлении водяным паром резко снижается выход кокса. Особенно благоприятно влияние водяного пара на пиролиз жидких углеводородов от прямогонного бензина до сырой нефти. Обычно при пиролизе газообразного сырья, сжиженных газов и газового бензина к сырию добавляют 10—20 % масс. водяного пара, при пиролизе прямогонных бензинов и более тяжелых фракций — от 50 до

300 % масс. по отношению к сырью [10].

Материал реактора.

На процесс пиролиза влияет также *материал*, из которого сделан реактор. Каталитическое действие на образование углерода (кокса) оказывают никель, железо, кобальт. Наличие хрома в стали уменьшает каталитическое влияние никеля. Наименьшим каталитическим действием обладает сталь Х23Н18 (ЭА-17), наибольшим — сталь Х18Н9Т (ЭА-1-7). Лабораторные исследования показали, что при обработке внутренней поверхности реактора меркаптанами или борной кислотой скорость коксообразования снижается в 30—40 раз. Добавка водяного пара также уменьшает каталитическое действие материала реактора [10].

2.4 Характеристика сырья пиролиза

Пиролизу подвергаются природные углеводородные газы, попутные газы нефтедобычи и газы, выделяющиеся из нефти при ее стабилизации на промыслах и нефтеперерабатывающих заводах, а также продукты переработки нефти.

К продуктам нефтепереработки, применяемым для пиролиза, относятся непредельные газовые потоки установок термической переработки нефти и каталитического крекинга, прямогонный бензин и бензин-рафинат с установок экстракции ароматических углеводородов.

Непредельные газовые потоки содержат 35—40% непредельных углеводородов. Прежде чем подать такое сырье на пиролиз, экономически и технически целесообразно извлечь олефины и направить на пиролиз только предельные углеводороды.

Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. С увеличением молекулярной массы исходных углеводородов выход этилена снижается, но могут получаться другие ценные олефины. Наименьшее количество низших олефинов образуется при пиролизе тяжелых фракций нефти [2].

Возможно использование в качестве сырья пиролиза в трубчатых печах керосино-газойлевых фракций. Однако это сырье нуждается в предварительной подготовке — очистке от сернистых соединений и деароматизации.

В США основным видом сырья для производства этилена служат этан и пропан, получаемые из попутных и природных газов. В Японии, где отсутствуют ресурсы попутного нефтяного газа, установки пиролиза работают на легком бензине.

В России на установках пиролиза перерабатываются все возможные виды сырья. Новые крупнотоннажные этиленовые установки ориентированы на переработку бензинового сырья [2].

2.5 Состав и свойства продуктов пиролиза

При пиролизе образуются пиролизный газ и жидкие продукты пиролиза (смола пиролиза).

Пиролизный газ содержит большое количество различных компонентов. Его состав зависит от температуры пиролиза, времени пребывания в реакционной зоне (времени контакта) и качества исходного сырья. При большом времени контакта (больше 2—3 сек) характер сырья не оказывает заметного влияния на состав пиролизного газа. Режим процесса подбирается в зависимости от того, какой продукт пиролиза является целевым. При пиролизе газообразных углеводородов температуру процесса необходимо поддерживать более высокой, чем при пиролизе бензинового сырья [2].

Жидкие продукты — смола и пироконденсат — выделяются при очистке и фракционировании газа пиролиза. Тяжелую смолу получают в результате охлаждения газа пиролиза водой или тяжелой смолой, легкую — при охлаждении газа пиролиза в трубчатых холодильниках. Пироконденсат выделяется при сжатии пиролизного газа и последующем охлаждении сжатого газа [2].

Выход жидких продуктов зависит от сырья и режима процесса. С повышением молекулярного веса сырья и снижением температуры процесса количество жидких продуктов увеличивается. В частности, при высокотемпературном пиролизе (800°C и выше) выход смолы и пироконденсата составляет (в расчете на сырье): при пиролизе этана — до 3 % масс., пропана — до 10 % масс., легкого бензина — до 25 % масс. В то же время при низкотемпературном пиролизе (725°C) об-

разуется 40—45 % масс. жидких фракций. Смолы высокотемпературного пиролиза характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, в том числе бензола (25—30%) и толуола (10—15%).

Жидкие продукты пиролиза используются как компонент автобензина, источник получения ароматических углеводородов и других ценных химических продуктов. Прежде чем направить жидкий продукт пиролиза в автобензин, из него надо удалить наименее химически стабильные диеновые углеводороды. Удаление диенов производится гидрированием на алюмокобальтмолибденовом, никелевом или палладиевом катализаторе. При гидрировании несколько снижается октановое число жидких продуктов пиролиза, однако и после очистки они имеют весьма высокую антидетонационную характеристику — до 82—85 пунктов.

Если из смолы пиролиза хотят извлечь ароматические углеводороды, то ее подвергают глубокому, как правило, двухстадийному гидрированию. На первой ступени насыщаются водородом диены, на второй — моноолефины. Из глубокогидрированного продукта извлекают затем с применением избирательных растворителей ароматические углеводороды. Разрабатывается метод получения ароматических углеводородов гидрокрекингом жидких продуктов пиролиза [2].

2.6 Технологическая схема процесса пиролиза

Установка по производству непредельных углеводородов пиролизом в трубчатых печах состоит из нескольких отделений: 1) отделения собственно пиролиза (см. Приложение 3); 2) отделения компримирования и очистки пиролизного газа; 3) отделения газоразделения.

Сжиженные газы из сырьевых емкостей поступают через сепаратор *C-1* в испаритель *T-1*, обогреваемый водяным паром. Испарившееся сырье через перегреватель *T-2* подается в коллектор, идущий к печам пиролиза. В *T-2* сырье перегревается на 30—40 °С выше температуры испарения. Давление при испарении поддерживается 0,5—1,0 МПа, чтобы затем пары сырья могли преодолеть сопротивление трубчатого змеевика печи.

Пиролиз углеводородов осуществляется в печи *П-1*. Перед входом в печь к

пиролизному сырью добавляют водяной пар для разбавления реагирующих веществ. Это уменьшает вероятность столкновения между собой молекул олефинов, в результате снижается роль реакций полимеризации и конденсации. При разбавлении водяным паром уменьшается выход кокса.

В трубчатой печи сырье проходит по трубам конвекционной секции, нагреваясь до 550—600 °С, и радиантной секции, где и происходит при 700 — 900 °С разложение углеводов.

Уходящие из печи газы пиролиза необходимо сразу же охладить, чтобы предотвратить вторичные реакции полимеризации и конденсации олефинов. Охлаждение производится в закалочном аппарате *A-1*. В трубное пространство подаются продукты реакции, в межтрубное пространство — вода. Из закалочного аппарата пиролизный газ с температурой 420 °С направляется в котел-утилизатор *T-3*, где охлаждается до 300 °С, отдавая тепло для испарения воды.

Из *T-3* пиролизный газ поступает для охлаждения и промывки в пенный аппарат *T-4*. Здесь газ за счет непосредственного контакта с водой охлаждается до 70 °С. Одновременно с охлаждением происходит отмывка газа от сажи и кокса; конденсация тяжелой смолы и водяного пара. Дальнейшее охлаждение пиролизного газа производится в холодильнике *X-1* и промывателе *A-2*, орошаемом холодной (10—15 °С) циркуляционной водой.

Охлажденный и промытый газ подается в секцию компримирования, где его сжимают компрессорами до 3,5—4,0 МПа. Сжатый газ подают на установку газоразделения, где он разделяется на узкие фракции.

Горячая смоляная вода из пенного аппарата *T-4* стекает в отстойник *C-2*, в котором тяжелая смола и частицы сажи и кокса оседают на дно, а легкая смола всплывает наверх. Легкая смола дополнительно отстаивается от воды в сепараторе *C-3*, куда поступает самотеком, а затем откачивается в емкости товарной продукции. Легкая смола в *C-3* подается также из отстойников *E-1* и *E-2*. Тяжелая смола периодически забирается из *C-2* и также откачивается на склад. Циркуляционная вода уходит из сепаратора *C-2* в оросительный холодильник *X-2*, где охлаждается до 55° С и возвращается на орошение пенного аппарата *T-4*. Часть цир-

куляционной воды выводится с установки на очистку.

В отделении газоразделения очищенного пиролизного газа выделяют метано-водородную фракцию (используется как топливо для печей пиролиза), этилен, пропилен, этан, пропан, бутилен-дивинильную фракцию.

2.7 Аппаратурное оформление процесса

Трубчатая печь.

В настоящее время трубчатый пиролизный реактор с наружным огневым обогревом является самым распространенным как в России, так и за рубежом. Простота конструкции, относительно небольшие эксплуатационные расходы, удовлетворительные показатели работы являются главными и положительными качествами трубчатых печей.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности применяются печи радиантно-конвекционного типа.

Эти печи имеют радиантную и конвекционную секции. Трубы радиантной секции размещены на стенах, под крышей или на полу печей. Радиантная секция получает основное тепло за счет излучения и является наиболее эффективной частью пиролизного змеевика. В конвекционной секции теплопередача в основном идет от потока дымовых газов к трубам змеевика.

Наибольшее распространение получили трубчатые печи с *экраном из труб двустороннего облучения*. Печь обогревается панельными беспламенными горелками конструкции Гипронефтемаша, собранными в виде двух излучающих стен.

Каждая труба радиантной секции получает тепло с двух сторон. Это в большой мере устраняет неравномерность обогрева радиантных труб по окружности трубы в печах, где трубы висят под сводом печи или лежат на поду печи, т. е. облучаются односторонне.

Это способствует интенсификации передачи тепла через стенки труб и позволяет значительно увеличить теплонапряженность поверхности труб и производительность печи по сырью. По имеющимся данным теплонапряженность поверхности труб в печах двустороннего облучения можно увеличить на 20 — 30%.

а производительность по сырью — на 50% по сравнению с факельными пиролизными печами.

Трубы радиантной секции висят на специальных опорах из жаростойкой стали, так что ось трубы перпендикулярна направлению движения газов в горелке. Это самое выгодное положение трубы. Против каждого горизонтального ряда горелок расположено несколько пиролизных труб радиантной секции.

Изменяя количество подаваемого в ряд горелок топливного газа, можно варьировать количество подводимого тепла по длине радиантной секции пиролизного змеевика. При этом становится возможным обеспечить оптимальную температуру (и максимальную теплонапряженность) на каждом участке радиантной секции.

Применение печей градиентного типа снижает удельные капитальные затраты на строительство печи более чем на 20% и расход топлива на 20 — 25%, а также повышает выход этилена и пропилена на 1,0—1,5% за счет более равномерного обогрева пиролизного змеевика [2]. Чертеж печи пиролиза приводится в Приложении 4.

Заключно-испарительные аппараты (ЗИА).

Продукты пиролиза выходят из змеевиков промышленных печей при температуре 780—870 °С. Перед поступлением в узел компримирования они должны быть охлаждены до ~40°С. Утилизация тепла пирогаза играет важную роль в сокращении энергетических затрат на этиленовых установках. Пребывание продуктов пиролиза в зоне высоких температур приводит к уменьшению содержания в них целевых продуктов — олефинов и диенов — в результате их участия во вторичных реакциях конденсации и полимеризации. Быстрое охлаждение пирогаза до температуры, при которой практически прекращаются нежелательные реакции, называют закалкой. Осуществляют закалку двумя способами: 1) непосредственным смешением с хладагентом таким, как вода, углеводороды, расплавы металлов и их солей; 2) передачей тепла через стенку.

Прямое охлаждение (впрыск воды или углеводородов) увеличивает продуктовый поток и соответственно стоимость последующего его разделения, а тепло

пирогаза при этом, как правило, почти не утилизируется.

В современных этиленовых производствах получили практическое использование закалочно-испарительные аппараты — теплообменники, в которых быстрое охлаждение пирогаза осуществляется за счет испарения воды с получением водяного пара давлением 3—13 МПа. Пар давлением 13 МПа используют для привода турбин компрессоров, что значительно сокращает потребление электроэнергии на установке. Пар давлением 3 МПа употребляют в качестве пара разбавления и на другие технологические нужды этиленового производства. Конструкция закалочно-испарительных аппаратов должна обеспечивать:

минимальное время пребывания пирогаза (0,01—0,03 с) от выхода из змеевика до момента достижения температуры, при которой прекращаются итерические реакции;

минимальный перепад давления (до 0,03 МПа для чистой поверхности), что способствует повышению селективности пиролиза;

температуру стенки охлаждающей поверхности, превышающую температуру конденсации тяжелых продуктов пиролиза.

Существует две разновидности конструктивного оформления ЗИА. В первом варианте пирогаз проходит по трубкам, а по межтрубному пространству — горячая вода. Во втором варианте пирогаз проходит по межтрубному пространству аппарата [2]. Чертежи закалочно-испарительных аппаратов приводятся в Приложении 5 и 6.

Кожухотрубчатые аппараты.

Кожухотрубчатые теплообменники являются необходимыми аппаратами на установке пиролиза. Трубное пространство этих аппаратов состоит из большого количества трубок, собранных в пучок с помощью двух трубных решеток, в которых развальцованы концы трубок. Межтрубное пространство ограничено поверхностью трубок, трубной решеткой и кожухом аппарата.

К основным аппаратам этой группы относятся испаритель и перегреватель сырья, конденсаторы-холодильники пиролизного газа, котлы-утилизаторы тепла пиролизного газа.

Испаритель и перегреватель сырья предназначены для испарения жидкого сырья и перегрева его паров перед подачей на пиролиз. Обычно эти аппараты устанавливаются вертикально. Сырье подается в трубное пространство, а в межтрубное пространство подается водяной пар. Испаритель размещают ниже сепаратора таким, образом, чтобы вся теплообменная поверхность испарителя была полностью залита жидким сырьем [2].

Конденсаторы-холодильники пиролизного газа. Кожухотрубчатые конденсаторы служат для охлаждения пиролизного газа и конденсации из него легких углеводородов и воды. В трубное пространство подается вода, в межтрубное пространство — пиролизный газ. Для улучшения контакта газа с теплообменной поверхностью в межтрубном пространстве размещены перегородки. В нижней части предусмотрен штуцер для слива водо-смоляного конденсата [10].

Котлы-утилизаторы тепла пиролизного газа предназначены для получения водяного пара за счет использования тепла пиролизного газа при охлаждении его до 300-350 °С. Котел работает в условиях высоких температур, поэтому почти весь выполнен из жаропрочной стали. Для компенсации тепловых напряжений аппарат устанавливается на катках, в корпусе его имеется компенсационное устройство. Для уменьшения эрозии передней части трубок частицами кокса применяют металлические или керамические насадки на концы трубок [10].

Пенные аппараты и промыватели. В последнее время на пиролизных установках широко применяются пенные аппараты. Внутри пенного аппарата установлены три ситчатые тарелки. На каждую из них по отдельному вводу подается охлаждающая вода. Пиролизный газ с большой скоростью (2—4 м/сек) проходит через тарелки, создавая на них пену. Пена обеспечивает большую поверхность контакта между газом и водой. Охлажденный и отмытый газ уходит вверх на следующую тарелку, а пена сливается в куб аппарата, где без газа тотчас разрушается. Чертеж пенного аппарата проведен в Приложении 7.

Промыватель предназначен для охлаждения пиролизного газа до 20 °С. отмытки его от сажи и кокса, конденсации из газа легкой смолы и водяного пара. Промыватель состоит из распылителя воды и центробежного скруббера.

Распылитель предназначен для того, чтобы обеспечить хорошее смешение и контакт пиролизного газа с водой, а скруббер — для отмывки газа от смолы и сажи, а также для сепарирования газа от воды, содержащей смолу и сажу [10]. Чертеж промывателя приведен в Приложении 8.

Сепараторы и отстойники для смолы.

Отстойники для смолы представляют собой аппараты, изготовленные из стальных листов. В последнее время получили распространение отстойники из железобетона, но они должны быть очень тщательно сделаны, иначе сквозь бетон протекают легкая смола и вода. Внутри отстойника происходит отделение смолы от воды: легкая смола всплывает наверх, переливается через вертикальную перегородку в смоляной карман и из него отводится из отстойника. Тяжелая смола опускается вниз, заполняет углубления и периодически выдавливается из отстойника в сборник смолы.

Отстоявшаяся вода проходит через широкую щель в низу вертикальной перегородки отстойника и переливается в карман, через который и отводится к насосам.

Отстойники снабжены системой для поддувки инертным газом (азот), с тем чтобы максимально уменьшить выделение углеводородов в атмосферу [10].

Сепараторы пиролизного газа и газового сырья представляют собой пустотелые аппараты. Скорость газа в них по сравнению со скоростью в трубопроводах намного ниже, поэтому капельки жидкости выпадают из газа. Жидкость отводится с низа сепараторов, а газ — через верхний штуцер [10].

Холодильники циркуляционной воды.

Для охлаждения циркуляционной воды ее пропускают сквозь трубы оросительных холодильников, на которые сверху льется охлаждающая вода. Оросительный холодильник состоит из секций, каждая из которых представляет собой змеевик. Трубы соединены между собой калачами, собранными на фланцевых соединениях. Фланцевые соединения служат для разборки холодильника для чистки или ремонта.

Для улучшения распределения воды на некоторых установках применяют

распределительное устройство, представляющее собой перфорированную трубу, расположенную между трубами оросительного холодильника. По бокам ее над трубами холодильника установлены отбойные щитки с вырезанными внизу зубцами. Выходящая под давлением 0,2—0,3 МПа из перфорированной трубы вода попадает на отбойные щитки и в виде пленки равномерно стекает на трубы оросительного холодильника [10].

Насосы.

На пиролизной установке применяются *центробежные насосы*. Они служат для подачи циркуляционной и оборотной воды, откачки сточных вод на очистку, подачи конденсата в закалочные аппараты и котлы-утилизаторы.

Центробежный насос состоит из насаженного на вал рабочего колеса (диска с лопастями), находящегося в камере насоса. Рабочее колесо приводится во вращение с помощью электромотора. Развиваемая при этом центробежная сила отбрасывает перекачиваемую жидкость от центра к краю окружности рабочего колеса, откуда жидкость поступает в напорный трубопровод [10].

3. Расчет основных аппаратов установки пиролиза

Исходными данными для расчета являются:

- 1) Состав топливного газа,
- 2) Характеристика исходного сырья,
- 3) Состав продуктов пиролиза,
- 4) Производительность установки по целевому продукту,
- 5) Расход и параметры водяного пара, подаваемого в сырье перед входом в печь,
- 6) Температура потока на выходе из печи.

3.1 Материальный баланс установки пиролиза

Материальный баланс в зависимости от требуемого режима процесса пиролиза выбирается на основании практических данных. В качестве исходных данных для расчета можно взять значения, приведенные в литературе или в данном

методическом пособии. Кроме того, исходными данными для расчета установки пиролиза могут служить данные, полученные студентами при проведении экспериментальных исследований процесса пиролиза на лабораторной установке.

Материальный баланс установки пиролиза должен быть представлен в проекте в виде таблицы. Образец представления материального баланса показан в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Материальный баланс установки пиролиза

Компонент	Сырье			Продукты процесса пиролиза		
	x, % масс.	G, т/г	G, кг/ч	x, % масс.	G, т/г	G, кг/ч
H ₂						
CH ₄						
C ₂ H ₂						
C ₂ H ₄						
C ₂ H ₆						
C ₃ H ₄						
C ₃ H ₆						
C ₃ H ₈						
C ₄ H ₆						
ΣC ₄ H ₈						
n-C ₄ H ₁₀						
изо-C ₄ H ₁₀						
C ₅₊						
Сумма:						

Материальные балансы термического разложения индивидуальных низших парафинов в условиях высокотемпературного пиролиза приведены в табл. 3.2.

3.2 Технологический расчет основных аппаратов установки

3.2.1 Расчет реактора пиролиза

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

Таблицы 3.2 – Балансы разложения этана и сжиженных газов (пропана и н-бутана) в условиях высокотемпературного пиролиза (в % масс.)

Продукты	Этан		Пропан		н-Бутан	
	T = 850 °C, τ = 0,5 с, добавка пара 40%масс.	T = 825÷835 °C, τ = 0,7÷0,8 с, добавка пара 40% масс.	T = 830÷840 °C, добавка пара 20÷40 %масс.		T = 810÷830 °C, добавка пара 20÷40 %масс.	
			жесткий режим	средний режим	жесткий режим	средний режим
H ₂	3,5	3,4	1,2	1,15	1,2	1,1
CO+CO ₂	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
CH ₄	5,0	7,1	24,6	20,3	20,2	17,7
C ₂ H ₄	47,6	45,2	36,2	30,0	34,9	28,0
C ₂ H ₆	37,2	38,2	6,5	3,8	4,7	4,6
C ₂ H ₂	0,5	0,35	0,3	0,3	0,4	0,3
C ₃ H ₈	0,1	0,2	8,1	19,3	0,2	0,3
C ₃ H ₆	0,9	1,4	14,2	17,8	18,0	19,5
Σ C ₄ H ₁₀	0,1	0,2	0,1	0,1	5,0	16,8
Σ C ₄ H ₈	0,3	0,3	0,4	1,5	3,4	4,2
C ₄ H ₆	1,2	1,0	1,3	1,2	1,6	1,3
C ₅₊	3,1	2,15	6,6	4,05	9,9	5,8
Сум ма:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Производительность печи по сырью – газу – 11 т/ч, теплопроизводитель-

ность – 17,5 МВт.

Определяем число трубчатых печей для обеспечения заданной производительности.

Последующие тепловой и конструктивный расчеты ведем на одну печь.

Тепловой расчет трубчатой печи

Схема потоков узла пиролиза приведена на рис. 1.

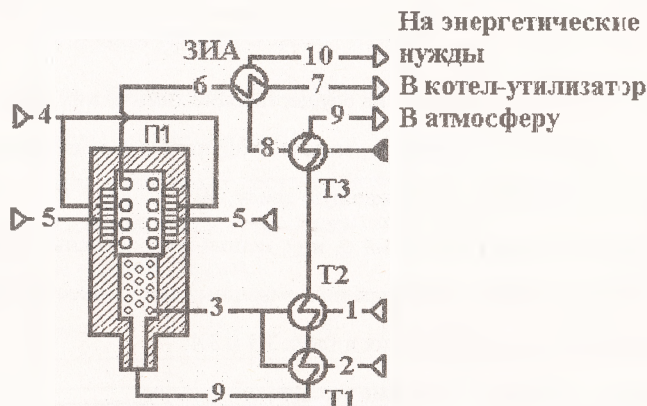


Рис. 1 – Схема потоков узла пиролиза:

1 – сырье, 2 – водяной пар, 3 – парогазовая смесь, 4 – топливный газ, 5 – воздух, 6, 7 – пирогаз, 8 – умягченная вода, 9 – дымовые газы, 10 – водяной пар.

П1 – печь пиролиза, Т1-3 – теплообменники,

ЗИА – закалочно-испарительный аппарат

Исходными данными для расчета реактора пиролиза являются:

- состав материальных потоков;
- состав топливного газа;
- температура, °С:

Сырья на входе в печь, $t_{с\text{ вх}}$	100-110	воздуха, $t_{в\text{от вх}}$	25
перегретого пара на входе в печь, $t_{п\text{ вх}}$	220-250	топливного газа, $t_{м\text{ вх}}$	20
парогазовой смеси на входе в радиантную камеру, $t_{см\text{ вх}}$	600-630	продуктов сгорания топливного газа	600
пирогаза на выходе из радиантной камеры	$t_{п\text{ вх}}$		

- давление перегретого пара 1,0 МПа.

Уравнение теплового баланса печи в общем виде:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_{\text{пот}} \quad (3)$$

где Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5 – тепловые потоки сырья; перегретого водяного пара; топливного газа, поступающего на сжигание; сгорания топливного газа; поступающего в печь воздуха соответственно, кВт;

Q_6 – теплота, расходуемая на осуществление химических реакций, кВт;

Q_7, Q_8 – тепловые потоки пирогаза и продуктов сгорания соответственно, кВт;

$Q_{\text{пот}}$ – теплопотери в окружающую среду, кВт.

Для определения значений Q_1 и Q_3 используют исходные данные.

Расчитывают значения средних молярных теплоемкостей сырья при $t_{\text{с вх}}$ и топливного газа $t_{\text{те вх}}$ и сводят их в табл. 3.3 и 3.4:

Таблица 3.3 - Средние молярные теплоемкости сырья

Компонент	$x_i, \%$	$c_i, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$x_i c_i / 100, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

Таблица 3.4 - Средние молярные теплоемкости топливного газа

Компонент	$x_i, \%$	$c_i, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$x_i c_i / 100, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

Тепловые потоки сырья и топливного газа:

$$Q_1 = \frac{n_c}{3600} \cdot c_{\text{срс}} \cdot t_{\text{с вх}}, \text{ кВт} \quad (4)$$

где n_c - мольный расход сырья

$$Q_3 = \frac{V_g}{22.4} c_{\text{ср ГГ}} \cdot t_{\text{те вх}}, \text{ кВт} \quad (5)$$

где V_g - расход топливного газа, м³/с, который и определяется в ходе расчета теплового баланса.

Тепловой поток перегретого водяного пара (поток 2):

$$Q_2 = \frac{G_{\text{ВП}}}{12 \cdot 3600} \cdot H_{\text{ВП}}, \text{ кВт} \quad (6)$$

где $G_{\text{ВП}}$ – расход перегретого пара, кг/ч,

$H_{\text{вп}}$ — энтальпия перегретого пара при температуре t_{max} , кДж/кг.

Для определения значений Q_1 и Q_2 рассчитывают низшую объемную теплоту сгорания топливного газа и количество воздуха, необходимого для сжигания. Низшую удельную теплоту сгорания любого топлива находят по формуле Менделеева:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0 = 339,1 \cdot \omega_C + 1030 \cdot \omega_H - 108,9 \cdot (\omega_O - \omega_S) - 25,1 \cdot \omega_{H_2O} \quad (7)$$

где $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ — низшая удельная теплота сгорания, кДж/кг;

$\omega_C, \omega_H, \omega_O, \omega_S, \omega_{H_2O}$ — массовые доли углерода, водорода, кислорода, летучей серы и воды соответственно, %.

Для определения элементного состава топливного газа рассчитывают его массовый состав. Массовый состав топливного газа сводится в табл. 3.5

Таблица 3.5 - Состав топливного газа

Компонент	M_i	x_i	$M_i x_i$	$w_i = \frac{M_i x_i}{\sum M_i x_i}$

Определяют массовую долю элементов в топливном газе по формуле

$$w = \sum \frac{w_i A_r n_i}{M_r} \quad (8)$$

где A_r — относительная атомная масса элемента;

n_i — число атомов элемента в соединении.

Низшая объемная удельная теплота сгорания топливного газа:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0 = \frac{\Delta H_{\text{сгор}}^0 \cdot M}{22,4}, \text{ кДж/м}^3 \quad (9)$$

Тепловой поток сгорания топливного газа:

$$Q_4 = \Delta H_{\text{сгор}}^0 \cdot V_{\text{г}} \text{ кВт} \quad (10)$$

Теоретическое количество воздуха, необходимого для сжигания 1 кг газа:

$$L_0 = \frac{0,0267C + 0,08H + 0,01(S - O)}{0,23}, \text{ кг/кг} \quad (11)$$

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

$$L_d = \alpha L_0, \text{ кг} / \text{кг} \quad (12)$$

или

$$L_d = \frac{L_d \cdot M_c}{\rho_a V_m}, \text{ м}^3 / \text{м}^3 \quad (13)$$

где $\rho_a = 1,293 \text{ кг/м}^3$ — плотность воздуха при нормальных условиях.

Теплоемкость воздуха при температуре 25°C (298 K):

$$c_{\text{воз}} = 29,37 \cdot 0,21 + 29,12 \cdot 0,79 = 30,05 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \quad (14)$$

$$c_{\text{воз}}' = 30,05 / 22,4 = 1,342 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{K}}$$

где 29,37 и 29,12—молярные теплоемкости кислорода и азота, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$.

Тепловой поток поступающего в печь воздуха (поток 5):

$$Q_5 = 8,106 \cdot V_5 \cdot c_{\text{воз}}' \cdot t_{\text{воз в}}, \text{ кВт} \quad (15)$$

Расход тепла на реакцию пиролиза:

$$Q_6 = \Delta H \cdot n_c \quad (16)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции, кДж/кмоль сырья;

Тепловой эффект реакции находят по уравнению:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (17)$$

где H_1 и H_2 — соответственно теплоты образования исходного сырья и пирогаза, кДж/кмоль.

Теплоты образования H_1 и H_2 можно определить путем суммирования парциальных теплот образования компонентов соответственно сырья и пирогаза.

При температуре T_k теплоты образования компонентов сырья и пирогаза приведены в Приложении 9, а расчет значений H_1 и H_2 — в табл. 3.6.

Таблица 3.6 — Теплоты образования

Компоненты	Теплота образования ΔH_f° , кДж/кмоль	Сырье		Пирогаз	
		х, мол. доля	х · ΔH_f° , кДж/кмоль сырья	выход $\frac{n_1}{n_c}$, кмоль/кмоль сырья	$\frac{\Delta H_f^\circ \cdot n_1}{n_c}$, кДж/кмоль сы- рья

Для определения теплового потока пирогаза рассчитывают молярные теплоемкости компонентов пирогаза при $t_{\text{пир вых}}$. С учетом состава газа расчет средней молярной теплоемкости пирогаза сводится в табл. 3.7.

Таблица 3.7 - Средняя молярная теплоемкость пирогаза

Компонент	φ_i , %	c_i , Дж/моль·К	$\varphi_i c_i / 100$, Дж/моль·К
-----------	-----------------	-------------------	-----------------------------------

Теплоемкость водяного пара 42,00 Дж/(моль·К).

Тепловой поток пирогаза:

$$Q_7 = \frac{n_{\text{пир}} \cdot c_{\text{пир}} + n_{\text{вп}} \cdot c_{\text{вп}}}{3600} \cdot t_{\text{пир вых}}, \text{ кВт} \quad (18)$$

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

$$m_{\text{CO}_2} = 0.0367C, \text{ кг / кг} \quad (19)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.09H, \text{ кг / кг} \quad (20)$$

$$m_{\text{O}_2} = 0.23L_0(\alpha - 1), \text{ кг / кг} \quad (21)$$

$$m_{\text{N}_2} = 0.77L_0\alpha, \text{ кг / кг} \quad (22)$$

Суммарное количество продуктов сгорания:

$$\sum m_i = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2}, \text{ кг / кг} \quad (23)$$

Проверка

$$\sum m_i = 1 + \alpha L_0, \text{ кг / кг} \quad (24)$$

Находят объемное количество продуктов сгорания на 1 кг топлива (при нормальных условиях):

$$V_i = \frac{m_i \cdot 22.4}{M_i} \quad (25)$$

Суммарный объем продуктов сгорания:

$$\sum V_i = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2}, \text{ м}^3 / \text{кг} \quad (26)$$

Объемную долю компонентов рассчитывают по формуле:

$$\varphi_i = \frac{m_i}{M_i} \frac{100}{\rho_i}, \% \quad (27)$$

Объем продуктов сгорания в расчете на 1 м^3 подаваемого на сжигание топливного газа:

$$V_{\text{пр.сг}} = \sum V_i \cdot M_i / 22,4, \text{ м}^3 / \text{м}^3 \quad (28)$$

Рассчитывают молярные теплоемкости компонентов продуктов сгорания при $T = 630 + 273 = 873 \text{ К}$. Средняя молярная теплоемкость продуктов сгорания:

$$c_{\text{ср пр.сг}} = (50,91 \cdot \varphi_{\text{CO}_2} + 39,31 \cdot \varphi_{\text{H}_2\text{O}} + 33,93 \cdot \varphi_{\text{O}_2} + 31,61 \cdot \varphi_{\text{N}_2}) / 100, \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \quad (29)$$

или
$$c_{\text{сг пр.сг}} = c_{\text{ср пр.сг}} / 22,4, \text{ кДж / м}^3 \cdot \text{К} \quad (30)$$

Тепловой поток продуктов сгорания (поток 9):

$$Q_8 = V_{\text{пр.сг}} \cdot V_{\text{г}} \cdot c_{\text{ср пр.сг}} \cdot 600, \text{ кВт} \quad (31)$$

Общий приход теплоты в печь составит:

$$Q_{\text{п.пх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5, \text{ кВт} \quad (32)$$

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

$$Q_{\text{пот}} = 0,05 Q_{\text{п.пх}}, \text{ кВт} \quad (33)$$

Общий расход теплоты составит:

$$Q_{\text{расх}} = Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_{\text{пот}}, \text{ кВт} \quad (34)$$

Расход топливного газа определяют из уравнения теплового баланса печи.

Уточняют статьи теплового баланса Q_3, Q_4, Q_5, Q_8 .

Составляют тепловой баланс трубчатой печи (табл. 3.8).

Таблица 3.8 - Тепловой баланс трубчатой печи

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Тепловой поток сырья, Q_1			Теплота, расходуемая на осуществление химических реакций, Q_6		
Тепловой поток перегретого пара, Q_2					
Тепловой поток топливного газа, Q_3			Тепловой поток пирогаза, Q_7		
Тепловой поток сгорания топливного газа, Q_4			Тепловой поток продуктов сгорания, Q_8		
Тепловой поток воздуха, Q_5			Теплопотери в окружающую среду, $Q_{\text{пот}}$		
Всего			Всего		

Теплопотери уточняются по уравнению теплового баланса печи.

Расход сухого воздуха в горелки печи:

$$V_{\text{воздуха}} = L_d - V_{e2}, \text{ м}^3/\text{ч} \quad (35)$$

Количество продуктов сгорания топливного газа:

$$V_{\text{продуктов сгорания}} = V_{\text{пр.сг.}} \cdot V_{e2}, \text{ м}^3/\text{ч} \quad (36)$$

Для выполнения дальнейшего расчета печи определяют тепловой поток парогазовой смеси на входе в радиантную камеру при $T_{\text{см рад}} = t_{\text{см рад}} + 273 \text{ К}$.

Рассчитывают среднюю молярную теплоемкость сырья при $T_{\text{см рад}}$ и сводят ее расчет в табл. 3.9.

Таблица 3.9 - Средняя молярная теплоемкость сырья c_c при $T_{\text{см рад}}$

Компонент	x_i , %	c_i , Дж/(моль·К)	$x_i c_i / 100$, Дж/(моль·К)

Тепловой поток парогазовой смеси на входе в радиантную камеру:

$$Q_9 = \frac{n_c \cdot c_c + n_{\text{вп}} \cdot c_{\text{вп}}}{3600} \cdot t_{\text{см рад}}, \text{ кВт} \quad (37)$$

где $c_{\text{вп}}$ — теплоемкость водяного пара, Дж/(моль·К).

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

$$Q_n = Q_9 - Q_1 - Q_2, \text{ кВт} \quad (38)$$

Тепловая нагрузка радиантной камеры включает расход теплоты на реакцию пиролиза и нагрев парогазовой смеси от $t_{\text{см рад}}$ до $t_{\text{пир вых}}$ (температура на выходе из радиантной камеры):

$$Q_p = Q_6 + Q_7 - Q_9, \text{ кВт} \quad (39)$$

Общая тепловая нагрузка печи:

$$Q_{\text{поз}} = Q_p + Q_{\pi}, \text{ кВт} \quad (40)$$

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

$$x = \frac{x_1 + x_2}{x_3} \quad (41)$$

где x_1 - тепловой поток продуктов сгорания,

x_2 - теплопотери в окружающую среду,

x_3 - тепловой поток сгорания топливного газа

к.п.д. печи: $\eta = 1 - x$.

Расчет радиантной камеры

Площадь поверхности нагрева радиантных труб определяют по формуле

$$F_p = \frac{Q_p}{\varphi_p} \quad (42)$$

где F_p - площадь поверхности радиантных труб, м²;

Q_p - тепловая нагрузка радиантной камеры, кВт;

φ_p - поверхностная плотность теплового потока радиантных труб, кВт/м².

Поверхностную плотность теплового потока экранных реакционных труб в печах рассчитываемой конструкции принимают равной 60 кВт/м².

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

$$l_p = \frac{F_p}{\pi \cdot d_n}, \text{ м} \quad (43)$$

Рабочая длина одной трубы $l'_p = 8,5$ м, тогда число труб

$$n = \frac{l_p}{l'_p} \quad (44)$$

При выбранном количестве потоков m определяют число труб в одном потоке.

$$n' = \frac{n}{m} \quad (45)$$

Тогда общая длина труб в каждом реакционном змеевике (потоке) составит

$$l_p^1 = l'_p \cdot n', \text{ м} \quad (46)$$

Фактическая поверхность труб:

$$F_p = n' \cdot m \cdot \pi \cdot d_n \cdot l_p^1, \text{ м}^2 \quad (47)$$

По существующим нормам шаг размещения экранных труб $t = 0,25$ м. При

шахматном расположении труб расстояние между вертикальными рядами

$$s = t\sqrt{3}/2, \text{ м} \quad (48)$$

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

$$h_p = (n'-1) \cdot t + t/2 + 2 \cdot t = 2,375 \text{ м} \quad (49)$$

Ширина радиантной камеры:

$$b = 2 \cdot 1 + (m-1) \cdot s, \text{ м} \quad (50)$$

При принятой рабочей длине труб l'_p объем радиантной камеры составит:

$$V_p = b \cdot h_p \cdot l'_p, \text{ м}^3 \quad (51)$$

Поверхностная плотность теплового потока:

$$q_v = \frac{Q_p}{V_p}, \text{ кВт/м}^3 \quad (52)$$

Она должна соответствовать оптимальным условиям эксплуатации печи (до 120 кВт/м²). Если нет, то принимают другие размеры труб и делают пересчет до тех пор, пока плотность теплового потока не будет соответствовать оптимальным условиям.

При температурах 750-850 °С оптимальная продолжительность пребывания реагентов в зоне высоких температур составляет $\tau_{opt} = 0,1-0,5 \text{ с}$. Пиролиз под-вергают смесь углеводородов, поэтому общее время пребывания $\tau_{отт}$ газовой смеси в зоне реакции для всех углеводородов одинаково. Общее время пребывания газовой смеси в зоне реакции связано с оптимальным временем, следующим соотношением:

$$\tau_{общ} \leq (1,8 \div 2,1) \cdot \tau_{opt} \quad (53)$$

Определяют время пребывания смеси в реакционном змеевике по уравнению:

$$\tau_{общ} = \frac{l'_p}{W_{cp}} \quad (54)$$

где w_{cp} - средняя линейная скорость газа в реакционном змеевике, м/с.

Для определения величины w_{cp} сделаем предварительные вычисления.

Массовая скорость парогазовой смеси в реакционном змеевике:

$$u = \frac{4(G_c + G_{пл})}{1600 \cdot m \cdot \pi \cdot d_n^2} \quad (55)$$

Давление P_k на выходе из реактора в большинстве случаев равно

$$127 \pm 196 \text{ кПа.}$$

Принимаем ΔP_p и P_k . Тогда давление в начале змеевика будет равно

$$P_n = P_k + \Delta P_p \quad (56)$$

Плотность парогазовой смеси:

Плотность парогазовой смеси в начале реакционного змеевика:

а) при нормальных условиях

$$\rho_0 = \frac{M_{ср}}{22,4} \quad (57)$$

где $M_{ср}$ - средняя молекулярная масса парогазовой смеси на входе в змеевик печи (в начале реакционного змеевика она будет такой же, поскольку реакция пиролиза еще не началась).

б) при T_n и P_n

$$\rho_n = \rho_0 \frac{T_0 \cdot P_n}{T_n \cdot P_0} \quad (58)$$

Плотность парогазовой смеси в конце реакционного змеевика:

а) при нормальных условиях

$$\rho_0^* = \frac{M_{вых}}{22,4} \quad (59)$$

где $M_{вых}$ - средняя молекулярная масса парогазовой смеси на выходе из реакционного змеевика.

б) при T_k и P_k

$$\rho_k = \rho_0^* \frac{T_0 \cdot P_k}{T_k \cdot P_0} \quad (60)$$

Средняя плотность смеси в реакционном змеевике:

$$\rho_{cp} = \frac{\rho_n + \rho_k}{2} \quad (61)$$

Линейная скорость парогазовой смеси:

а) в начале реакционного змеевика

$$w_n = \frac{u}{\rho_n} \quad (62)$$

б) в конце реакционного змеевика

$$w_k = \frac{u}{\rho_k} \quad (63)$$

в) средняя скорость

$$w_{cp} = \frac{w_n + w_k}{2} \quad (64)$$

Полученная величина должна не превышать ранее принятого значения $\tau_{обш}$.

Выше была принята величина потерь напора в реакционном змеевике печи ΔP_p . Проверяют правильность принятия величины ΔP_p , вычислив ее значение по формуле:

$$\Delta P_p = \lambda \frac{l_{эв}}{d_e} \cdot \frac{u^2}{2 \cdot \rho_{cp}} \quad (65)$$

где λ - коэффициент гидравлического сопротивления;

$l_{эв}$ - эквивалентная длина труб одного потока радиантного змеевика, м.

Для определения величины коэффициента гидравлического сопротивления подсчитают числовое значение критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{w_{cp} \cdot d_e}{\nu_{cp}} \quad (66)$$

где ν_{cp} - кинетическая вязкость парогазовой смеси в реакционном змеевике, m^2/s .

Предварительно определяют необходимые для расчета ν_{cp} среднего температур парогазовой смеси в реакционном змеевике

$$T_{cp} = \frac{T_n + T_k}{2} \quad (67)$$

и среднюю молекулярную массу смеси углеводородных газов

$$M_{cp} = \frac{M_{гг} + M_{ангв}}{2} \quad (68)$$

Находят вязкость по формуле Фроста при T_{cp}

$$\mu_{cp} = T \cdot (6,6 - 2,25 \cdot \lg M) \cdot 10^{-8} \quad (69)$$

$$\nu_{cp} = \frac{\mu_{cp}}{\rho_{cp}} \quad (70)$$

Коэффициент λ рассчитывается по следующим формулам:

при ламинарном течении ($Re < 2320$)

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (71)$$

для зоны гладкого трения ($2320 < Re < 10/e$)

$$\lambda = \frac{0,316}{\sqrt{Re}} \quad (72)$$

для зоны смешанного трения ($10/e < Re < 560/e$)

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(e + \frac{68}{Re} \right)^{0,25} \quad (73)$$

для зоны, автоматической по отношению к Re ($Re > 560/e$)

$$\lambda = 0,11 \cdot e^{0,25} \quad (74)$$

$e = \frac{\Delta}{d}$ - относительная шероховатость трубы,

$\Delta = 0,06-0,1$ мм - абсолютная шероховатость трубы (средняя высота выступов на поверхности трубы).

Определяют эквивалентную длину труб одного потока радиантного змеевика:

$$l_{экв} = N_p \cdot l_{пр} + (N_p - 1) \psi \cdot d_e \quad (75)$$

где $\psi = 50$ - коэффициент, зависящий от типа соединения труб.

Если рассчитанные величины ΔP_p соответствует ранее принятой (погрешность не более 5 %), то пересчета не делают. Если нет, то задаются другим значением ΔP_p и делают пересчет до тех пор пока рассчитанное значение не будет совпадать с принятым.

Расчет конвективной камеры

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

$$(Q_3 + Q_4 + Q_5)\eta - Q_{10} = Q_p \quad (76)$$

где η – к. п. д. топки, принимают равным 0,97;

Q_{10} – тепловой поток продуктов сгорания на выходе из радиантной камеры, кВт.

$$Q_{10} = (Q_3 + Q_4 + Q_5)\eta - Q_p, \text{ кВт} \quad (77)$$

Тепловой поток продуктов сгорания при температуре 600°C (поток 9) Q_8 ; следовательно, при постоянной теплоемкости температура продуктов сгорания составила бы: $600 \cdot \frac{Q_{10}}{Q_8}, ^\circ\text{C}$

Учитывая рост теплоемкости с увеличением температуры, принимают температуру продуктов сгорания равной t' и вычисляют молярные теплоемкости компонентов при $T=t'+273$ К и среднюю молярную теплоемкость продуктов сгорания по рассчитанному ранее их составу. Расчет средней молекулярной теплоемкости продуктов сгорания сводится в табл. 3.10.

Таблица 3.10 - Средняя молярная теплоемкость продуктов сгорания

Компонент	$x_i, \%$	$c_i, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$x_i c_i / 100, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
CO ₂			
H ₂ O			
O ₂			
N ₂			

$$\text{или } c_{cm} = c / 22,4, \text{ кДж} / \text{м}^3 \text{ К} \quad (78)$$

Тепловой поток продуктов сгорания:

$$Q'_{10} = V_{пр.сг} \cdot V_z \cdot c_{cm} \cdot t', \text{ кВт} \quad (79)$$

Фактическая температура продуктов сгорания:

$$t'' = t' \cdot \frac{Q_{10}}{Q'_{10}}, ^\circ\text{C} \quad (80)$$

В интервале температур (ΔT до 50 °C) теплоемкость можно считать постоянной.

Площадь поверхности нагрева конвективных труб определяют по формуле:

$$F_k = \frac{Q_k}{k \cdot \Delta t_{cp}} \quad (81)$$

Коэффициент теплопередачи в конвективной камере вычисляют по формуле:

$$k = 1,1(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (82)$$

где α_1 — коэффициент теплоотдачи конвекцией от продуктов сгорания к трубам, Вт/(м²·К).

Коэффициент теплоотдачи конвекцией α_1 находят по формуле:

$$\alpha_1 = c \cdot \beta \frac{\lambda_z}{d_n} \text{Re}^{0.6} \text{Pr}^{0.33} \quad (83)$$

где c — постоянная; для шахматного пучка труб $c=0,33$,

β — коэффициент, зависящий от числа рядов труб в пучке; полагая, что число рядов будет более 10, принимают $\beta=1$;

λ_z — коэффициент теплопроводности продуктов сгорания, Вт/(м·К).

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

$$t_{cp} = (600 + t'')/2, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (84)$$

Скорость газов рассчитывают для самого узкого сечения пучка. В камере конвекции устанавливают трубы с рабочей длиной $l_{mp}=5,5$ м, наружным диаметром $d_n=0,102$ м, в одном горизонтальном ряду в шахматном порядке установлено $n_l=4$ трубы с шагом $l=0,172$ м. Наименьшая площадь свободного сечения составит:

$$f_z = [(n_l - 1)l + 3d_n - n_l d_n] \cdot l_{mp}, \text{ м}^2 \quad (85)$$

Линейная скорость продуктов сгорания в самом узком сечении пучка:

$$w = V_{\text{продуктов сгорания}} \frac{273 + t_{cp}}{3600 \cdot 273 \cdot f_z}, \text{ м/с} \quad (86)$$

Расчет теплофизических параметров продуктов сгорания

Значения вязкостей компонентов продуктов сгорания рассчитывают по справочным данным. Расчет динамической вязкости смеси продуктов сгорания сводится к табл. 3.11.

$$\mu_{см} = \frac{\sum M_i x_i}{\sum [M_i x_i / 100 \cdot \mu_i] 10^{-3}}, \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (87)$$

Таблица 3.11 - Расчет динамической вязкости продуктов сгорания

	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	Σ
M _i , кг/моль	44	18	32	28	
x _i , %					
M _i x _i /100					
μ _i · 10 ³ , Па·с					
M _i x _i / (100 μ _i) · 10 ⁻⁷					

Плотность продуктов сгорания:

$$\rho_{см} = \frac{M_{см} T_0}{22,4 T}, \text{ кг/м}^3 \quad (88)$$

Объемную теплоемкость продуктов сгорания находят из значения тепловых потоков Q_8 (при температуре 600 °С) и Q_{10} (при температуре t'' °С):

$$c = \frac{Q_8 + Q_{10}}{2 \cdot V_{сг} \cdot t_{ср}}, \text{ кДж/м}^3 \cdot \text{К} \quad (89)$$

где $V_{сг}$ — объемный поток продуктов сгорания, равный $V_{сг} = \frac{V_{\text{продукты сгорания}}}{3600}$, м³/с;

$t_{ср}$ — средняя температура продуктов сгорания, °С.

Удельная теплоемкость продуктов сгорания:

$$c' = c \cdot \frac{22,4}{M}, \text{ кДж/кг} \cdot \text{К} \quad (90)$$

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

Теплопроводность продуктов сгорания определяют по формуле:

$$\lambda = \frac{c' \cdot \mu_{см}}{Pr}, \text{ Вт/м} \cdot \text{К} \quad (91)$$

Коэффициент теплоотдачи излучением α_2 определяют по эмпирическому уравнению Нельсона:

$$\alpha_2 = 0,025 \cdot t_{ср} - 2, \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К} \quad (92)$$

Для определения средней разности температур между теплоносителями находят температуру парогазовой смеси на входе в конвективную камеру из уравне-

ния теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_{11} + Q_{12} \quad (93)$$

где Q_{11} – тепловой поток сырья после смешения, кВт;

Q_{12} – тепловой поток перегретого водяного пара после смешения, кВт.

Объемная (молярная) доля водяного пара в парогазовой смеси равна

$$w = \frac{\frac{G_{вп}}{18}}{\frac{G_c}{M_c} + \frac{G_{вп}}{18}} \quad (94)$$

Парциальное давление водяного пара при общем давлении смеси P составит:

$$P' = P \cdot w, \text{ МПа} \quad (95)$$

Для первоначального расчета принимают температуру парогазовой смеси t_1 .

Энтальпию перегретого водяного пара H_1 при P' и t_1 находят по Приложению 4.

Рассчитывают молярные теплоемкости компонентов сырья при t_1 и среднюю молярную теплоемкость, которые сводятся в табл. 3.12:

Таблица 3.12 - Средняя молярная теплоемкость сырья при t_1

Компонент	x_i , %	c_i , Дж/(моль·К)	$x_i c_i / 100$, Дж/(моль·К)

Тепловой поток до смешения:

$$Q' = Q_1 + Q_2, \text{ кВт} \quad (96)$$

Тепловой поток после смешения:

$$Q'' = \frac{(n_c \cdot c_{cp} \cdot t_1 + G_m \cdot H_1)}{3600}, \text{ кВт} \quad (97)$$

Расхождение между Φ'' и Φ' должно быть не более 2 %. В противном случае задаются другой температурой смешения и делают пересчет.

Температурная схема теплообмена:

$$t'' \xleftarrow{\text{продукты сгорания}} 600$$

$$620^\circ \text{C} \xleftarrow{\text{парогазовая смесь}} t_1$$

$$\Delta t_{\text{макс}} = t'' - 600 \quad \Delta t_{\text{мин}} = 600 - t_1$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\text{макс}} + \Delta t_{\text{мин}}}{2} \quad (98)$$

Количество труб в конвективной камере

$$n = \frac{F_s}{\pi \cdot d_u \cdot l_{mp}} \quad (99)$$

Количество рядов труб

$$m = \frac{n}{n_1} \quad (100)$$

Высота, занимаемая трубами в конвективной камере, при шаге размещения труб $t_1=0,148$ м составит:

$$h = (m-1) \cdot t_1, \text{ м} \quad (101)$$

3.2.2 Расчет закалочно-испарительного аппарата

Закалочно-испарительный аппарат (ЗИА) предназначен для резкого охлаждения пирогаза, тепло которого используют для получения водяного пара высокого давления, последний направляют на паровые турбины, являющиеся приводами компрессоров установки.

Закалочно-испарительный аппарат представляет собой вертикальный кожухотрубчатый теплообменник, соединенный короткой циркуляционной трубой с барабаном-паросборником. ЗИА – одноходовой аппарат; пирогаз направляют в трубное пространство, умягченная (химически очищенная) вода циркулирует в межтрубном пространстве.

По данным табл. 3.1, выход пирогаза равен G_{mp} кг/ч, следовательно, необходимое число закалочно-испарительных аппаратов составит:

$$n = \frac{G_{mp}}{15000}$$

где 15000 – нагрузка ЗИА по пирогазу, кг/ч.

Таким образом, следует установить n закалочно-испарительных аппаратов (обычно число закалочно-испарительных аппаратов равно числу трубчатых печей). Последующие расчеты ведут на один ЗИА.

Тепловой расчет аппарата

Исходные данные:

в трубном пространстве ЗИА охлаждается пирогаз, который содержит:

сухого газа – $V_{\text{нпг}} = G_{\text{нпг}} / 3600, \text{ м}^3 / \text{с}$;

водяного пара – $V_{\text{вп}} = G_{\text{вп}} / 3600, \text{ м}^3 / \text{с}$;

компонентный состав пирогаза см. табл. 3.1;

температура пирогаза, °С: на входе – $t = t_{\text{нпг вх}}$; на выходе – $t' = 400\text{--}450$ °С;

давление пирогаза P_k МПа;

в межтрубное пространство подают умягченную воду при температуре 323°С, соответствующей температуре кипения при давлении 12 МПа.

Цель расчета – определение паропроизводительности и тепловой нагрузки (теплового потока) аппарата.

Уравнение теплового баланса аппарата в общем виде:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_{\text{пот}} \quad (102)$$

где Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 – тепловые потоки поступающего пирогаза, умягченной воды, уходящего пирогаза и получаемого насыщенного водяного пара соответственно, кВт;

$Q_{\text{пот}}$ – теплопотери в окружающую среду, кВт.

Для определения значений Q_1 и Q_3 рассчитывают средние объемные теплоемкости пирогаза при температуре $T_1 = t + 273$ К и $T_3 = t' + 273$ К соответственно. Результаты расчета заносят в табл. 3.13.

Таблица 3.13 - Средние объемные теплоемкости пирогаза

Компонент	$x_i, \%$	T_1		T_3	
		$c_i,$ Дж/(моль·К)	$x_i c_i / (100 \cdot 22,4),$ Дж/(м ³ ·К)	$c_i,$ Дж/(моль·К)	$x_i c_i / (100 \cdot 22,4),$ Дж/(м ³ ·К)

Объемная теплоемкость водяного пара:

$$\text{при } T_1 \quad c_{\text{вп}}^1 = \frac{42,00}{22,4} = 1,8750 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \quad (103)$$

$$\text{при } T_3 \quad c_{\text{вп}}^3 = \frac{37,49}{22,4} = 1,6737 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \quad (104)$$

Тепловой поток пирогаза на входе в ЗИА (поток б):

$$Q_1 = (V_{\text{пар}} \cdot c_{\text{пар}}^1 + V_{\text{вп}} \cdot c_{\text{вп}}^1) \cdot t, \text{ кВт} \quad (105)$$

Тепловой поток пирогаза на выходе из ЗИА (поток 7):

$$Q_3 = (V_{\text{пар}} \cdot c_{\text{пар}}^3 + V_{\text{вп}} \cdot c_{\text{вп}}^3) \cdot t' = 6715,9 \text{ кВт} \quad (106)$$

Тепловой поток умягченной воды (поток 8):

$$Q_2 = m_x \cdot 1455 \text{ кВт} \quad (107)$$

где m_x — массовый расход умягченной воды (паропроизводительность), кг/с, оп-

ределяемая в ходе расчета теплового баланса аппарата;

1455 — удельная энтальпия кипящей воды при $P = 12$ МПа, кДж/кг.

Общий приход теплоты:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2, \text{ кВт} \quad (108)$$

Принимают, что теплопотери в окружающую среду составляют 5% от общего прихода теплоты, тогда

$$Q_{\text{пот}} = 0,05 Q_{\text{пр}}, \text{ кВт} \quad (109)$$

Тепловой поток насыщенного пара (поток 8):

$$Q_4 = m_x \cdot 2638 \text{ кВт} \quad (110)$$

где 2638 — удельная энтальпия насыщенного пара при $P = 12$ МПа, кДж/кг.

Паропроизводительность аппарата (поток 10) находят из уравнения теплового баланса.

Потерями воды в процессе парообразования пренебрегают.

Уточняют статьи теплового баланса Q_2 , Q_4 , $Q_{\text{пот}}$.

Тепловая нагрузка аппарата:

$$Q_{\text{пол}} = Q_4 - Q_2, \text{ кВт} \quad (111)$$

Составляют тепловой баланс ЗИА (табл. 3.14).

Расчет основных параметров аппарата

Необходимую площадь поверхности теплопередачи определяют по формуле

$$F_a = \frac{Q_{\text{пол}}}{\varphi} \quad (112)$$

Поверхностная плотность теплового потока:

$$\varphi = k \cdot \Delta t \quad (113)$$

Таблица 3.14 - Тепловой баланс ЗИА

Приход	кВт	%	Расход	кВт	%
Тепловой поток поступающего пирогаза, Q_1			Тепловой поток уходящего пирогаза, Q_3		
			Тепловой поток получаемого насыщенного водяного пара, Q_4		
Тепловой умягченной воды, Q_2			Теплопотери в окружающую среду, $Q_{\text{пот}}$		
Всего			Всего		

Температурная схема теплообмена:

$$t \text{ } ^\circ\text{C} \xrightarrow{\text{Пирогаз}} t' \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$323 \text{ } ^\circ\text{C} \xleftarrow{\text{Умягченная вода}} 323 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{макс}} = t - 323 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \Delta t_{\text{мин}} = t' - 323 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Средняя разность температур:

$$\Delta t = \frac{\Delta t_{\text{макс}} - \Delta t_{\text{мин}}}{\ln \frac{\Delta t_{\text{макс}}}{\Delta t_{\text{мин}}}}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (114)$$

Коэффициент теплопередачи определяют по формуле:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum r_{\text{cm}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (115)$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи от пирогаза к стенке трубы, Вт/(м²·К);

α_2 – коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к кипящей воде, Вт/(м²·К).

Для расчета коэффициентов теплоотдачи определяют теплофизические параметры теплоносителей при соответствующих температурах.

Теплофизические параметры пирогаза при средней температуре:

$$t_{\text{ср}} = \frac{t + t'}{2}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (116)$$

Теплопроводность определяют по формуле:

$$\lambda = \frac{c \cdot \mu}{\text{Pr}} \quad (117)$$

Удельную теплоемкость находят по формуле

$$c = \frac{Q}{m \cdot t} \quad (118)$$

где c — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);

Q — тепловой поток, Вт;

m — массовый расход, кг/с;

t — температура, °С.

Массовый расход пирогаза составит:

$$m = \frac{G_{\text{пир}}}{3600}, \text{ кг/с} \quad (119)$$

где $G_{\text{пир}}$ — массовый расход пирогаза на установку, кг/ч.

Удельная теплоемкость:

$$\text{при } t - c = \frac{17751900}{4,18 \cdot 845} = 5025,9 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \quad (120)$$

$$\text{при } t' - c' = \frac{6715900}{4,18 \cdot 420} = 3825,4 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \quad (121)$$

Средняя удельная теплоемкость при $t_{\text{ср}}$:

$$c = \frac{c + c'}{2}, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \quad (122)$$

Для упрощения расчета динамической вязкости пирогаза принимаются следующие упрощения:

в один поток «этан» объединены этан, пропан и бутаны;

в один поток «этилен» объединены этилен и непредельные углеводороды;

в один поток «водород» объединены оксид углерода и водород.

Значения динамической вязкости компонентов пирогаза находят по справочным данным. Расчет динамической вязкости пирогаза сводят в табл. 3.15.

$$\mu_{\text{см}} = \frac{\sum M_i x_i}{\sum [M_i x_i / 100 \cdot \mu_i] 10^{-7}}, \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (123)$$

Принимают критерий Прандтля для многоатомных газов $Pr = 1$.

Теплофизические параметры воды и водяного пара (при 323°С и давлении 12 МПа):

водяного пара: $\rho_n = 69,72 \text{ кг/м}^3$ (при $p = 101325 \text{ Па}$ $\rho_n = 0,579 \text{ кг/м}^3$);

умягченной воды: $\rho_{\text{ж}} = 666,3 \text{ кг/м}^3$; $\lambda = 0,4967 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$; $\text{Pr} = 1,12$;

$$\sigma = 9,195 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}; r = 1\,797\,180 \text{ Дж/кг.}$$

Таблица 3.15 - Расчет динамической вязкости пирогаза

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	H ₂ O	Σ
n_i , кмоль/ч						
M_i , кг/моль	16	28	30	2	18	
x_i , %						
$M, x_i/100$						
$\mu_i \cdot 10^7$, Па·с						
$M, x_i/(100 \mu_i) \cdot 10^{-7}$						

Коэффициент теплоотдачи от пирогаза к стенке трубы аппарата определяют по формуле

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \quad (124)$$

Для выбора формулы, по которой рассчитывают критерий Нуссельта определяют критерий Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{W \cdot d}{\mu} \quad (125)$$

Ранее было рассчитано, что в один закалочно-испарительный аппарат поступает m_n кг/с пирогаза.

Массовая скорость пирогаза в трубном пространстве:

$$W = \frac{m}{0,785 \cdot d^2 \cdot 150} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (126)$$

где $d = 0,024$ – внутренний диаметр трубы, м;

150 – число труб.

Критерий Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{W \cdot d}{\mu} = 58067 \quad (127)$$

Формула для расчета критерия Нуссельта:

$$Nu = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,4} \quad (128)$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к кипящей воде определяют по

формуле:

$$\alpha_2 = \lambda \sqrt{\frac{\rho \cdot g}{\sigma}} Nu_{\text{кин}} \quad (129)$$

Критерий Нуссельта при кипении:

$$Nu_{\text{кин}} = 54 \frac{K^{0,6}}{Pr^{0,3}} \quad (130)$$

Критерий K находят из выражения:

$$K = \frac{\varphi}{\rho_n \cdot r \cdot w} \quad (131)$$

где w – произведение среднего диаметра пузырьков, возникающих при кипении, на число пузырьков, образующихся в единицу времени, м/с.

Определяют w по формуле:

$$w = 0,078 \left(\frac{\rho_0}{\rho_n} \right)^{1,1}, \text{ м/с} \quad (132)$$

где ρ_0 – плотность водяного пара при давлении $p_0 = 101325$ Па, кг/м³.

Определяют K как зависимость от φ . Также определяют критерий Нуссельта $Nu_{\text{кин}}$ как зависимость от φ . После этого подставляют зависимость критерия Нуссельта $Nu_{\text{кин}}$ от φ в уравнение для нахождения α_2 .

$$\sum r_{\text{см}} = r_1 + r_2 + r_3 = 0,00009 + 0,004/17,5 + 0,00018 = 0,0005 \frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}} \quad (133)$$

где r_1 и r_3 – сопротивления слоев загрязнений с обеих сторон стенки трубы, $\frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}}$;

0,004 – толщина стенки, м;

17,5 – теплопроводность нержавеющей стали, Вт/(м·К).

Коэффициент теплопередачи:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + 0,0005 + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (134)$$

Поверхностная плотность теплового потока:

$$\varphi = \frac{\Delta e}{\frac{1}{\alpha_1} + 0,0005 + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (135)$$

Решая полученное уравнение находят φ , Вт/м²

Коэффициент теплопередачи:

$$k = \frac{\varphi}{\Delta T_{cp}} = \frac{Вт}{м^2 K} \quad (136)$$

Находят площадь поверхности теплопередачи.

3.2.3 Расчет котла-утилизатора

В целях дальнейшего охлаждения парогазовая смесь после закалочного аппарата проходит через трубы поверхностного теплообменника котла-утилизатора, отдавая тепло на испарение циркулирующей в межтрубном пространстве воде, которая превращается в насыщенный водяной пар высокого давления.

Тепловой баланс теплообменника котла-утилизатора

$$0,95G_{пир}(q_1 - q_2) + G_{ВП}(q_3 - q_4) = G_{ВП}(q_{вых} - q_{ак}) \quad (137)$$

где $G_{пир}$ - количество пирогаза на выходе из закалочного аппарата, кг/ч

$G_{ВП}$ - количество водяного пара на выходе из закалочного аппарата, кг/ч

$G_{ВП}^*$ - количество насыщенного водяного пара на выходе из теплообменника котла-утилизатора, кг/ч

q_1, q_3 - теплосодержание пирогаза и водяного пара при температуре выхода из закалочного аппарата, кДж/кг

q_2, q_4 - теплосодержание пирогаза и водяного пара при температуре выхода из теплообменника котла-утилизатора, кДж/кг

$q_{вых}$ - теплосодержание насыщенного водяного пара высокого давления при температуре насыщения на выходе из теплообменника котла-утилизатора, кДж/кг.

Давление насыщенного водяного пара на выходе из теплообменника котла-утилизатора принимается равным 3,5 МПа для того, чтобы температура стенок труб теплообменника была порядка 250 °С.

$q_{ак}$ - теплосодержание воды при температуре входа в теплообменник, кДж/кг.

Температуру воды на входе принимаем $T_{вода} = 80-100$ °С.

Энтальпия потоков котла-утилизатора заносится в табл. 3.16.

Таблица 3.16 - Энтальпии потоков

компоненты	$T_{\text{входа}} = t, ^\circ\text{C}^*$			$T_{\text{выхода}} = 300-400 ^\circ\text{C}$		
	$q_i,$ кДж/ч	$x_i,$ масс. доля	$q_i \cdot x_i,$ кДж/кг	$q_i,$ кДж/ч	$x_i,$ масс. доля	$q_i \cdot x_i,$ кДж/кг
Сумма						
Смотри расчет закально-испарительного аппарата						

Из уравнения теплового баланса определяют количество образующегося насыщенного водяного пара. Определяют количество теплоты отдаваемого пирогазом

$$Q = 0,95G_{\text{тпр}}(q_1 - q_2) + G_{\text{вп}}(q_3 - q_4), \text{ Вт} \quad (138)$$

Находят поверхность теплопередачи теплообменника

$$F = \frac{Q}{k \cdot \Delta t}, \text{ м}^2 \quad (139)$$

где $k = 700 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ – коэффициент теплопередачи.

Определяют среднюю разность температур теплоносителей, имея в виду, что в аппарате осуществляется противоток теплоносителей по схеме:

$$\begin{array}{c} T_{\text{входа}} \xrightarrow{\text{парогазовая смесь}} T_{\text{выхода}} \\ T_{\text{вода}} \xleftarrow{\text{вода}} T_{\text{вода}} \end{array} \quad (140)$$

$$\Delta T_{\text{макс}} = T_{\text{входа}} - T_{\text{вода}}$$

$$\Delta T_{\text{мин}} = T_{\text{выхода}} - T_{\text{вода}}$$

$$\Delta T_{\text{ср}} = \frac{\Delta T_{\text{макс}} - \Delta T_{\text{мин}}}{\ln \frac{\Delta T_{\text{макс}}}{\Delta T_{\text{мин}}}}, ^\circ\text{C} \quad (141)$$

Диаметр трубок – 32 мм, толщина стенки трубки – 3,5 мм, количество трубок – 200.

Длина трубок

$$L = \frac{F}{\pi \cdot d_{\text{внут}} \cdot n}, \text{ м} \quad (142)$$

Время пребывания парогазовой смеси в теплообменнике

$$\tau = \frac{L}{w}, \text{ м/с} \quad (143)$$

где $w = 150 \text{ м/с}$ – линейная скорость движения газов в трубке.

Время пребывания не должно превышать 0,02-0,025 с. В противном случае следует повысить температуру парогазовой смеси на выходе из котла-утилизатора, и сделать пересчет.

3.2.4 Расчет пенного аппарата

Пенный аппарат предназначен для отмывки пирогаза от сажи и кокса, и конденсации смолы и водяного пара. В аппарат поступает пирогаз из котла-утилизатора с температурой $t_1 = 300-400^\circ\text{C}$ и промывочная вода с температурой $t_3 = 30-40^\circ\text{C}$. Пирогаз охлаждается до температуры $t_2 = 70-100^\circ\text{C}$. Смола с водой охлаждаются до температуры $t_4 = 80-90^\circ\text{C}$ [11]. Принимаем, что в пенном аппарате с водой полностью уходит сероводород и 5-10 % оксида и диоксида углерода [12].

Составляют материальный баланс пенного аппарата и полученные данные заносят в табл. 3.17.

Таблица 3.17 – Материальный баланс пенного аппарата

Компонент	Приход		Расход	
	х, % масс.	G, кг/ч	х, % масс.	G, кг/ч
пирогаз				
смола				
H ₂ S				
CO+CO ₂				
Сумма:				

Тепловой баланс пенного аппарата

$$G_{\text{пир}} q_1 + G_{\text{вп}} q_3 + G_{\text{вода}} \cdot q_{\text{вх}} = G_{\text{пир}} q_2 + (G_{\text{вп}} + G_{\text{вода}}) q_{\text{вых}} + G_{\text{см}} q_4 \quad (144)$$

где $G_{\text{пир}}$ – количество пирогаза на выходе из котла-утилизатора, кг/ч;

$G_{\text{вп}}$ – количество водяного пара на выходе из котла-утилизатора, кг/ч;

$G_{Воды}^*$ — количество воды необходимой для охлаждения, кг/ч;

$G_{см}$ — количество смолы сконденсировавшейся в пенном аппарате, кг/ч;

q_1, q_3 — теплосодержание пирогаза и водяного пара при температуре выхода из котла-утилизатора, кДж/кг;

q_2, q_4 — теплосодержание пирогаза и смолы при температуре выхода из пенного аппарата, кДж/кг;

$q_{вых}$ — теплосодержание воды при температуре выхода из пенного аппарата, кДж/кг;

$q_{вх}$ — теплосодержание воды при температуре входа в пенный аппарат, кДж/кг.

Энтальпии пирогаза находим по правилу аддитивности (см. табл. 3.18). Значения энтальпий отдельных компонентов приведены в приложении. Энтальпии воды и водяного пара приведены в Приложениях 10 и 11.

Таблица 3.18 - Энтальпии потоков

компоненты	$T_{вх}$			$T_{вых}$		
	$q_i,$ кДж/ч	$X_i,$ масс. доля	$q_i \cdot X_i,$ кДж/кг	$q_i,$ кДж/ч	$X_i,$ масс. доля	$q_i \cdot X_i,$ кДж/кг
сумма						

Из уравнения теплового баланса находят количество воды необходимое для охлаждения.

Общую поверхность пенного аппарата определяют по формуле:

$$F_{общ} = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} \quad (145)$$

где Q - количество теплоты переданное пирогазом жидкой фазе, кВт.

Она определяется по формуле:

$$Q = G_{Вода}^* \cdot q_{вых} - G_{Вода}^* \cdot q_{вх} \quad (146)$$

где K — коэффициент теплопередачи, кВт/м²°С;

Δt — движущая сила теплопередачи, °С.

Ее нахождения в многополочных пенных аппаратах производят по средне-логарифмической зависимости, характеризующей противоток:

$$\Delta t = \frac{(t_1 - t_4) - (t_2 - t_3)}{\ln \frac{(t_1 - t_4)}{(t_2 - t_3)}}, ^\circ\text{C} \quad (147)$$

Выбор скорости газа. Скорость газа в полном сечении аппарата является одним из определяющих факторов, от которых зависит эффективность работы аппарата в целом, поэтому очень важно правильно выбрать ее расчетное значение. Допустимый диапазон скоростей газа в пенном аппарате лежит в пределах 0,5 - 3,5 м/с [12]. При верхнем пределе скорости газа 3-3,5 м/с резко возрастает унос воды с решетки в виде брызг. В аппаратах, имеющих высокий слой пены (100-300 мм) значительный брызгоунос начинается при $w = 3$ м/с. Таким образом, при скоростях газа свыше 2 м/с уже необходимо использовать брызгоуловители.

Нижним пределом скорости газа для пенных газоочистителей следует считать такую скорость, при которой жидкость сильно протекает через отверстия решетки, из-за чего высота пены становится малой, а жидкость иногда не полностью покрывает решетку.

Для обычных условий при переменной нагрузке газопромывателя $w = 1$ м/с считается нижним пределом расчетной скорости газа. Обычно средняя величина скорости около 2 м/с является лучшей расчетной скоростью для тех случаев, когда в процессе эксплуатации можно ожидать значительное повышение и понижение нагрузки в аппаратах.

Высоту слоя пены обычно принимают равной $H = 0,1-0,25$ м [12].

Определяют значение коэффициента теплопередачи по формуле [12]:

$$K = 7,54 \cdot w \cdot H^{0.33} \quad (148)$$

Число полок пенного аппарата рассчитывают из отношения общей площади решеток $F_{\text{общ}}$ к площади поперечного сечения аппарата F :

$$n = \frac{F_{\text{общ}}}{F} \quad (149)$$

Площадь сечения определяют по формуле:

$$F = \frac{V}{w} \quad (150)$$

где V - расход газа, поступающего в аппарат при рабочих условиях, $\text{м}^3/\text{с}$.

$$V = \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot \sum \frac{g_i}{M_i} \quad (151)$$

где T - средняя температура пирогаза, К, равная $T = \frac{t_1 + t_2}{2} + 273$

P - давление в аппарате, равное 1,2-1,3 атм.

Диаметр аппарата определяют по формуле:

$$d_{an} = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} \quad (152)$$

Определяют конструктивную высоту пенного аппарата:

$$H_k = h_n + h_m(n-2) + h_s + h_{noc} \quad (153)$$

где h_n - высота надрешеточной части, т.е. расстояние от решетки до штуцера выхода газа. Она определяется условиями брызгоуноса. Обычно для выделения крупных брызг достаточна высота полый части аппарата около 1 м.

Для ликвидации брызгоуноса после пенного аппарата необходима установка брызгоуловителей.

h_m - расстояние между полками, в зависимости от диаметра колонны бывает 600, 800 и 1000 мм,

n - количество полок,

h_s - сферическое днище,

h_{noc} - высота бетонного постаменты, обычно 2-3 м.

3.2.5 Расчет оросительного холодильника

Оросительный холодильник служит для охлаждения надсмольной воды с пирогазом от 80-90 до 40-45 °С. Он собирается из стальных бесшовных труб (внутренним диаметром 54 мм, внешним диаметром 60 мм, длиной 6 м, соединенных посредством специальных колен в секции по 20-40 труб по высоте каждой секции) или чугунных ребристых радиаторов (трехвитковые радиаторы с внутренним диаметром 69 мм и наружным диаметром 85 мм, общая длина витка 3 м). Целью расчета является определение поверхности теплообмена и расхода охлажда-

дающей воды.

Исходные данные для расчета:

- Количество пирогаза $G_{пир}$ и количество смолы (C_{5+}) $G_{см}$ берутся из материального баланса.

- Температура входа $t_{вх}$ и выхода сырья $t_{вых}$.

- Температура входа и выхода охлаждающей воды.

Находим количество тепла вносимого с сырьем

$$Q = G_{пир} \cdot (q_{пир}^* - q_{пир}^{\circ}) + G_{см} \cdot (q_{см}^* - q_{см}^{\circ}) \quad (154)$$

где $q_{пир}^*$, $q_{см}^*$ - энтальпии пирогаза и смолы при температуре входа в холодильник,

$q_{пир}^{\circ}$, $q_{см}^{\circ}$ - энтальпии пирогаза и смолы при температуре выхода из холодильника.

Энтальпию смолы находят по Приложению 12. Энтальпию пирогаза находят по правилу аддитивности. Результаты расчета заносятся в табл. 3.19.

Таблица 3.19 - Энтальпии потоков

компоненты	Т _{входа}			Т _{выхода}		
	q_{i0} кДж/ч	X_{i0} масс.доля	$q_{i0} \cdot X_{i0}$ кДж/кг	q_{i1} кДж/ч	X_{i1} масс.доля	$q_{i1} \cdot X_{i1}$ кДж/кг
Сумма						

Энтальпию воды на входе и на выходе из холодильника рассчитывают по формуле:

$$q_B = 4,187 \cdot t_B \cdot c_B, \text{ кДж/кг} \quad (155)$$

$$\text{где } c_B = 1 \frac{\text{кКал}}{\text{кг} \cdot ^\circ \text{C}}$$

Температура воды на входе обычно принимают равной 20-25 °С, на выходе из холодильника 40-50 °С.

Из уравнения теплового баланса определяют массовый поток воды, необходимый для охлаждения потока:

$$G_B = \frac{Q}{q_B - q_{B0}}, \text{ кг/ч} \quad (156)$$

Принимают скорость движения потока пирогаза w равной 0,5 м/с.

Определяют количество секций холодильника по формуле:

$$n = \frac{V}{3600 \cdot 0.785 \cdot d^2 \cdot w}, \text{ шт} \quad (157)$$

где V - объем потока, равный

$$V = \frac{G_{\text{пир}}}{\rho_{\text{пир}}} + \frac{G_{\text{см}}}{\rho_{\text{см}}} \quad (158)$$

где $\rho_{\text{пир}}$ - плотность пирогаза определяемая по формуле $\rho_{\text{пир}} = M / 22,4$;

$\rho_{\text{см}}$ - плотность смолы при средней температуре в холодильнике равной

$$t = \frac{t_{\text{вх}} + t_{\text{вых}}}{2},$$

Принимают коэффициент теплопередачи K на основании практических данных равным 200-250 кВт/(м²·ч).

Определяют среднюю разность температур теплоносителей, имея в виду, что в аппарате осуществляется противоток теплоносителей по схеме:

$$\begin{array}{c} t_{\text{вх}} \xrightarrow{\text{пирогаз}} t_{\text{вых}} \\ t_{\text{в}}' \xleftarrow{\text{вода}} t_{\text{в}}'' \end{array}$$

$$\Delta t_{\text{макс}} = t_{\text{вх}} - t_{\text{в}}'', \quad \Delta t_{\text{мин}} = t_{\text{вых}} - t_{\text{в}}'$$

Если $\Delta t_{\text{макс}} / \Delta t_{\text{мин}} > 2$ то среднюю разность температур определяют по формуле

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\text{макс}} - \Delta t_{\text{мин}}}{\ln \frac{\Delta t_{\text{макс}}}{\Delta t_{\text{мин}}}}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (159)$$

Если $\Delta t_{\text{макс}} / \Delta t_{\text{мин}} < 2$ то среднюю разность температур определяют по формуле

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\text{макс}} + \Delta t_{\text{мин}}}{2}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (160)$$

Поверхность теплопередачи

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}}, \text{ м}^2 \quad (161)$$

Количество труб для холодильника при длине труб l равно:

$$m = \frac{F}{\pi \cdot d \cdot l}, \text{ шт} \quad (162)$$

Так как число секций равно n , то в каждой секции должно быть труб

$$m' = \frac{m}{n}, \text{ шт} \quad (163)$$

3.2.6 Расчет холодильника

Холодильник Х-1 предназначен для охлаждения сырья до стандартных условий за счет тепла, уносимого циркулирующей водой. Снизу холодильника предусмотрен отбор сконденсировавшихся углеводородов и смолы пиролиза.

КПД теплообменника принимают равным $\eta = 0,95-0,98$.

Исходные данные для расчета:

- Количество пирогаза $G_{\text{пир}}$ и количество смолы (C_{5+}) $G_{\text{см}}$ берутся из материального баланса.

- Температура входа $t_{\text{вх}}$ и выхода сырья $t_{\text{вых}}$.

- Температура входа и выхода охлаждающей воды.

Находим количество тепла вносимого с сырьем

$$Q = G_{\text{пир}} \cdot (q_{\text{пир}}^* - q_{\text{пир}}) + G_{\text{см}} \cdot (q_{\text{см}}^* - q_{\text{см}}) \quad (164)$$

где $q_{\text{пир}}^*$, $q_{\text{см}}^*$ - энтальпии пирогаза и смолы при температуре входа в холодильник,

$q_{\text{пир}}$, $q_{\text{см}}$ - энтальпии пирогаза и смолы при температуре выхода из холодильника.

Энтальпию смолы находят в Приложении 12. Энтальпию пирогаза находят по правилу аддитивности. Результаты расчетов заносятся в табл. 3.20.

Таблица 3.20 - Энтальпии потоков

компоненты	$t_{\text{вх}}$			$t_{\text{вых}}$		
	q_i , кДж/ч	X_i , масс.доля	$q_i \cdot X_i$, кДж/кг	q_i , кДж/ч	X_i , масс.доля	$q_i \cdot X_i$, кДж/кг
Сумма						

Температура воды на входе обычно принимают равной 20-25 °С, на выходе

из холодильника 40-50 °С. Энтальпии воды берутся из Приложения 6.

Из уравнения теплового баланса определяют массовый поток воды, необходимый для охлаждения потока:

$$G_B = \frac{Q}{q_B - q_B}, \text{ кг/ч} \quad (165)$$

Принимают коэффициент теплопередачи K на основании практических данных равным 200-250 кВт/м²·ч.

Определяют среднюю разность температур теплоносителей, имея в виду, что в аппарате осуществляется противоток теплоносителей по схеме:

$$\begin{array}{ccc} t_{ex} & \xrightarrow{\text{парогаз}} & t_{вых} \\ t_g^* & \xleftarrow{\text{вода}} & t_g^* \\ \Delta t_{\max} = t_{ex} - t_g^* & & \Delta t_{\min} = t_{вых} - t_g^* \end{array}$$

Если $\Delta t_{\max} / \Delta t_{\min} > 2$ то среднюю разность температур определяют по формуле

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_{\max} - \Delta t_{\min}}{\ln \frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (166)$$

Если $\Delta t_{\max} / \Delta t_{\min} < 2$ то среднюю разность температур определяют по формуле

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_{\max} + \Delta t_{\min}}{2}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (167)$$

Поверхность теплопередачи находят по формуле:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}}, \text{ м}^2 \quad (168)$$

Список рекомендуемой литературы

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. - 240 с.
2. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т.1 / Под ред. С.К. Огородникова. — Л.: Химия, 1978. — 496 с.
3. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я Москва, Химия, 1980.
4. Андреас Ф., Греббе К. Химия и технология пропилена. Л.: Химия, 1973. - 368с.
5. Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1973.
6. Мухина Т. Н. Производство низших олефинов. М.: Химия, 1974.
7. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. - 224 с.
8. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Химия, 1976. - 312 с.
9. Новые процессы органического синтеза/Б.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин и др.; под ред С.П. Черных. — М.: Химия, 1989. — 400 с.
10. Фрид М.Н. Производство этилена и пропилена на трубчатой пиролизной установке. М.: Химия, 1965.
11. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М.: Химия, 1988. - 272 с.
12. Пенный режим и пенные аппараты. Под ред. И.П. Мухленова. Л., «Химия», 1977. - 304 с.
13. Кагерманов С.М., Кузнецов А.Л., Судаков Е.И. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Л.: Химия. 1974. - 342 с.
14. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа, Л.: Химия, 1972. — 464 с.
15. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. М.: Химия, 1973. - 256 с.

16. Танатаров М. А. Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия. 1987. - 352 с.

17. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты. СПб.: НПО «Профессионал», 2003. - 901 с.

Курсовой проект

по дисциплине «Термокаталитические процессы переработки нефти»

Тема: «Проект установки пиролиза
низкомолекулярной углеводородной фракции».

Разработчик (студент группы, ФИО)

(подпись)

Руководитель проекта (должность, ФИО)

(подпись)

Курсовой проект защищен с оценкой _____

Последовательность расположения основных разделов
расчетно-пояснительной записки и их рубрикация

Титульный лист

Задание на проектирование

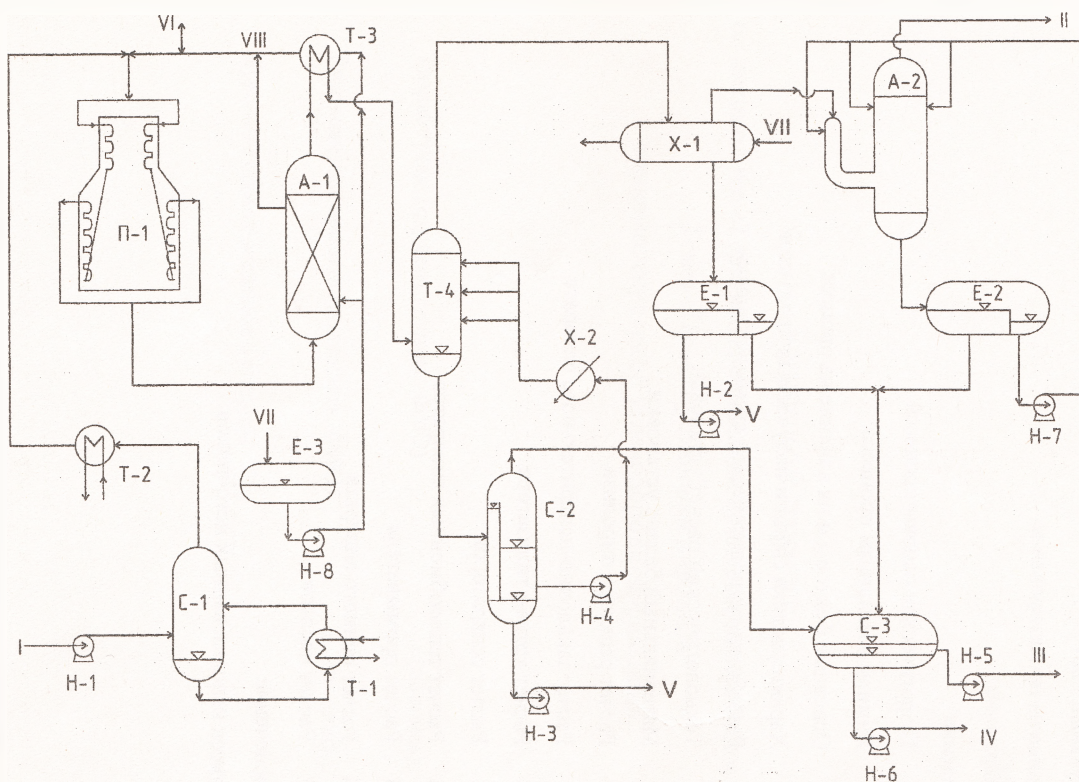
Содержание

Введение

1. Теоретические основы процесса
 - 1.1 Химизм и механизм процесса
 - 1.2 Основные факторы и их влияние на процесс
2. Характеристика сырья и получаемых продуктов
3. Разработка технологической схемы установки
4. Технологический расчет установки
 - 4.1 Материальный баланс установки
 - 4.2 Расчет реактора пиролиза
 - 4.3 Расчет закалочного-испарительного аппарата
 - 4.4 Расчет котла-утилизатора
 - 4.5 Расчет сепараторов
 - 4.6 Расчет теплообменных аппаратов
 - 4.5 Расчет промывателя
 - 4.6 Расчет пенного аппарата
 - 4.7 Расчет насосов

Заключение

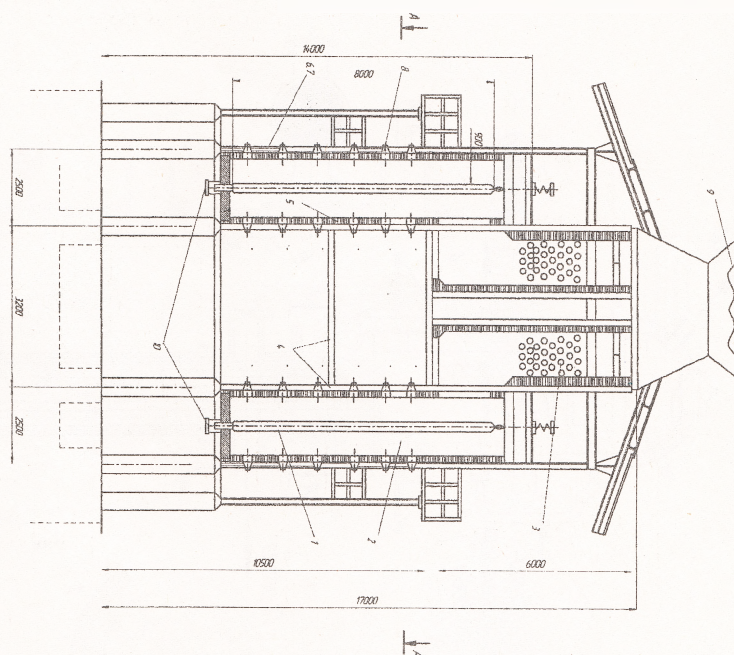
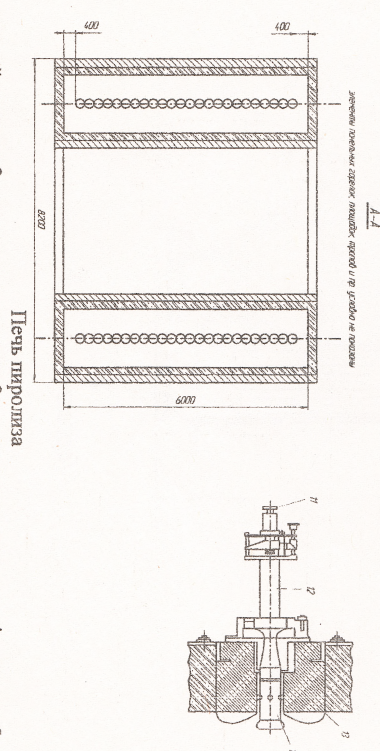
Список использованных источников

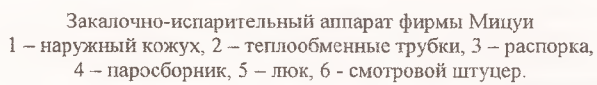


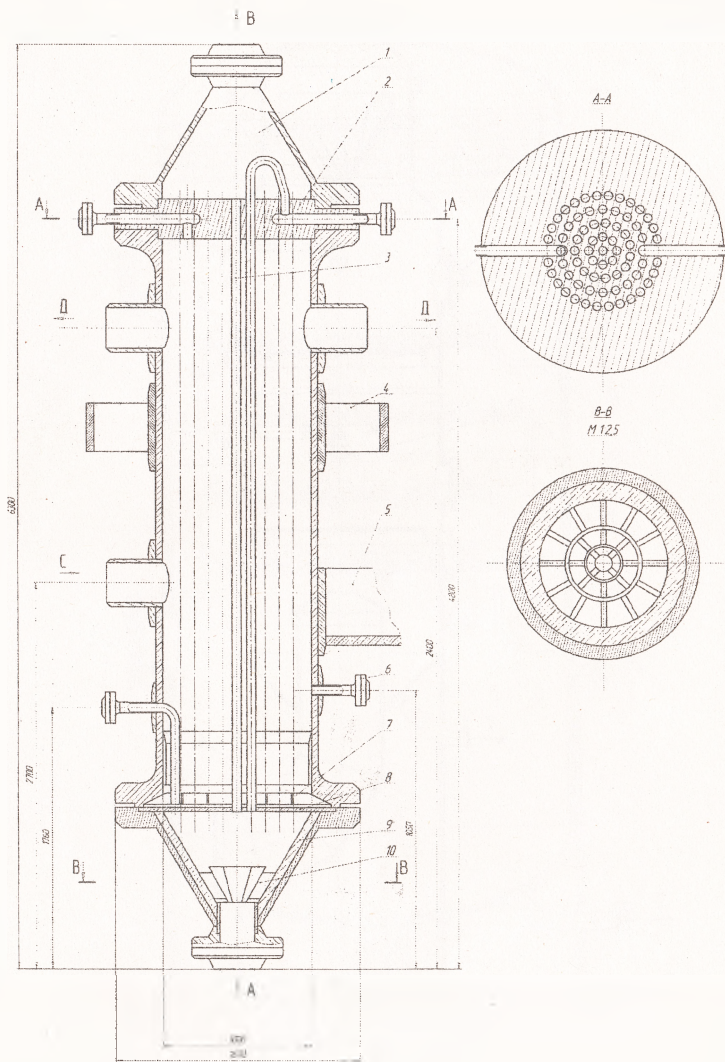
Технологическая схема установки пиролиза

П-1 – печь пиролиза, А-1 – закально-испарительный аппарат, А-2 – промыватель, С-1, 3 – сепараторы, Е-1, 3 – емкости, Х-1, 2 – холодильники, Т-1, 2 – теплообменники, Т-3 – котел-утилизатор, Т-4 – пенный аппарат, Н-1, 8 – насосы. I – сырье, II – пиролизный газ на компрессию, III – легкая смола, IV – тяжелая смола, V – вода на очистку, VI – свежий водяной пар, VII – вода, VIII – водяной пар.

1 – пиролизный змеевик, 2 – радиантная камера, 3 – конвективная камера, 4 – каркас, 5 – футеровка, 6 – термоизоляция, 7 – металлический кожух, 8 – горелка, 9 – дымоход, 10 – штуцер выхода пирогаза, 11 – инжектор, 12 – смеситель, 13 – керамическая деталь с завихрителем, 14 – газовый наконечник.



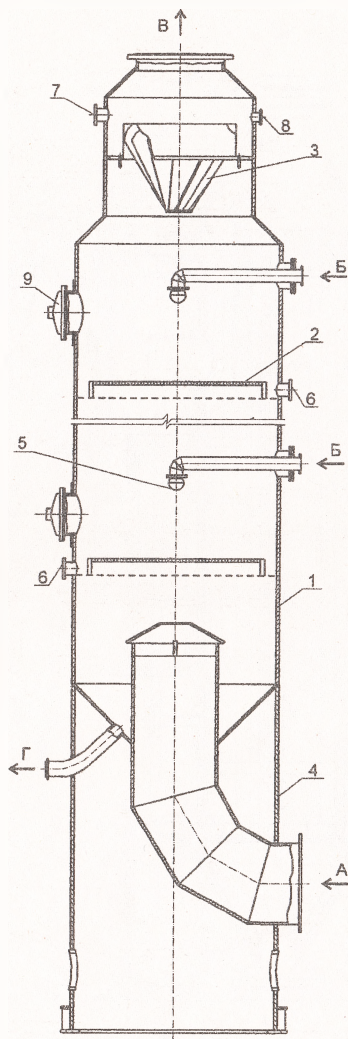




Закалочно-испарительный аппарат фирмы Борзиг

1 – выходная камера, 2 – верхняя трубная решетка, 3 – трубки, 4 – направляющие для корпуса, 5 – опоры, 6 – штуцера КИП, 7 – решетки, 8 – нижняя трубная решетка, 9 – термоизоляция, 10 – распределитель потока.

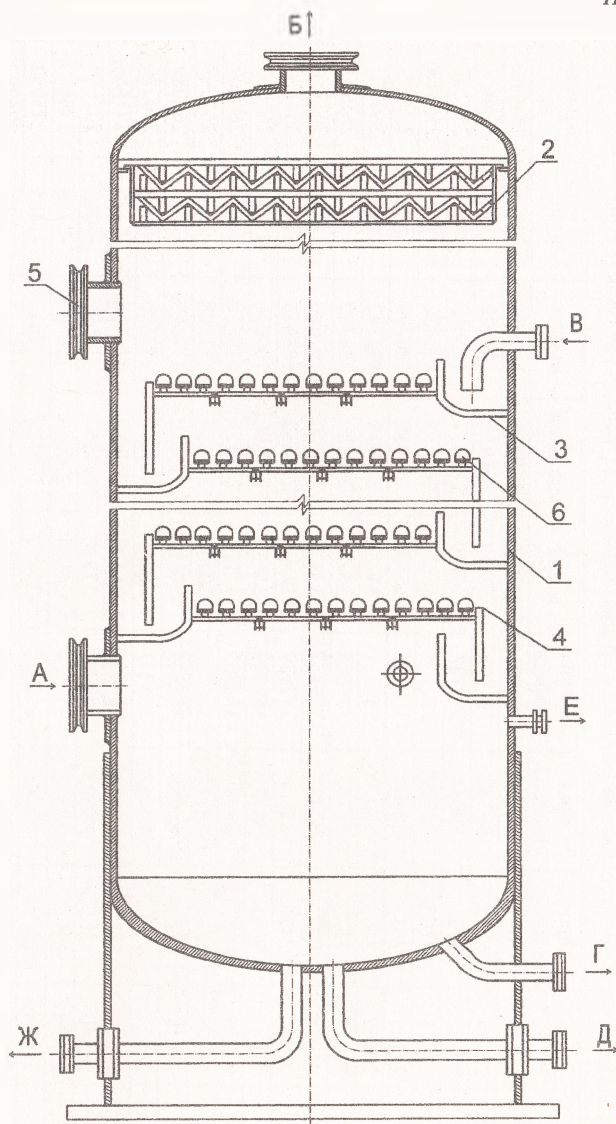
A – ввод пирогаза, B – вывод пирогаза, C – ввод питательной воды, D – вывод пара.



Пенный аппарат

1 – корпус, 2 – полка, 3 – циклон, 4 – опора, 5 – распылитель, 6 – штуцер дренажа, 7 – штуцер давления, 8 – штуцер для термомпары, 9 – люк-лаз.

А – ввод пирогаза, Б – ввод воды, В – вывод пирогаза, Г – вывод воды со смолой.



Промыватель

1 – корпус, 2 – каплеотбойник, 3 – приемный карман, 4 – сливная перегородка, 5 – люк-лаз,
 А – ввод пирогаза, Б – вывод пирогаза, В – ввод воды, Г – вывод воды, Д – штуцер к указателю
 уровня, Е – штуцер к регулятору уровня, Ж – дренаж.

Зависимость теплот образования сырья и продуктов пиролиза (Дж/моль) от температуры

T, °C	водород	серо- водород	оксид углерода	диоксид углерода	метан	ацетилен	этилен	этан	пропади- ен
700	19929	5831	-89702	-361826	-38356	265290	100976	-22926	254915
710	20234	6275	-89378	-361305	-37649	265953	101920	-21709	256079
720	20540	6721	-89054	-360783	-36939	266617	102868	-20486	257247
730	20845	7168	-88729	-360260	-36224	267283	103822	-19257	258418
740	21152	7617	-88404	-359736	-35505	267950	104780	-18023	259593
750	21458	8068	-88079	-359211	-34783	268619	105742	-16782	260770
760	21765	8520	-87753	-358684	-34056	269289	106709	-15536	261951
770	22072	8973	-87427	-358157	-33326	269960	107680	-14284	263134
780	22379	9428	-87100	-357629	-32591	270632	108656	-13027	264320
790	22687	9885	-86773	-357099	-31853	271305	109636	-11764	265509
800	22995	10343	-86446	-356569	-31112	271979	110620	-10496	266700
810	23303	10803	-86118	-356037	-30366	272654	111608	-9223	267893
820	23612	11264	-85789	-355505	-29617	273330	112600	-7945	269089
830	23921	11727	-85461	-354971	-28864	274007	113596	-6663	270286
840	24231	12191	-85131	-354437	-28108	274685	114596	-5375	271485
850	24540	12657	-84802	-353901	-27348	275364	115599	-4083	272686
860	24850	13125	-84472	-353364	-26584	276043	116606	-2786	273889
870	25160	13594	-84141	-352827	-25817	276723	117617	-1485	275092
880	25471	14064	-83811	-352288	-25046	277403	118632	-180	276297
890	25782	14536	-83479	-351748	-24272	278084	119649	1130	277504
900	26093	15010	-83148	-351207	-23495	278766	120671	2443	278711

72

Продолжение приложения 9

T, °C	пропен	пропан	1,2 бута- диен	1,3 бута- диен	1-бутен	2-бутен	2-метил- пропен	бутан	изобутан
700	95419	-14725	249477	199487	101097	87830	83645	-11260	-18550
710	96930	-12963	251136	201171	103066	89765	85607	-8995	-16314
720	98451	-11193	252803	202861	105044	91710	87580	-6718	-14069
730	99982	-9415	254476	204555	107032	93665	89563	-4429	-11815
740	101521	-7629	256156	206255	109030	95631	91555	-2129	-9552
750	103070	-5834	257841	207959	111038	97605	93558	184	-7281
760	104628	-4032	259533	209667	113055	99590	95570	2508	-5002
770	106195	-2223	261231	211380	115080	101584	97592	4843	-2715
780	107771	-406	262935	213097	117115	103587	99623	7189	-420
790	109355	1418	264644	214817	119159	105599	101663	9546	1882
800	110949	3250	266359	216542	121211	107620	103712	11913	4191
810	112551	5088	268079	218269	123272	109650	105771	14291	6507
820	114161	6932	269804	220000	125341	111689	107838	16679	8829
830	115780	8783	271533	221733	127419	113736	109913	19078	11158
840	117408	10640	273268	223469	129504	115791	111997	21486	13493
850	119043	12504	275007	225208	131597	117855	114090	23904	15834
860	120687	14373	276751	226949	133698	119926	116191	26332	18180
870	122338	16247	278499	228691	135806	122006	118299	28769	20532
880	123998	18128	280251	230436	137922	124093	120416	31215	22888
890	125666	20013	282007	232182	140045	126188	122540	33670	25250
900	127341	21904	283767	233930	142175	128290	124672	36134	27615

73

T, °C	изопрен	пентан	бензол	толуол	стирол	ксилол	нафталин	смола
700	192282	86970	189670	183215	293989	174406	318477	195314
710	194480	92681	191747	185842	296810	177476	321734	197790
720	196685	98466	193831	188479	299641	180558	325002	200275
730	198897	104323	195922	191127	302481	183653	328279	202769
740	201116	110254	198018	193783	303330	186759	331567	205271
750	203341	116259	200120	196449	308187	189877	334864	207781
760	205572	122338	202227	199124	311052	193006	338170	210298
770	207810	128492	204339	201807	313924	196146	341484	212822
780	210053	134720	206456	204498	316804	199296	344806	215354
790	212301	141024	208577	207197	319690	202455	348135	217891
800	214555	147403	210701	209903	322583	205624	351470	220435
810	216814	153857	212830	212616	325481	208802	354812	222984
820	219077	160388	214961	215335	328386	211989	358160	225539
830	221344	166995	217096	218060	331295	215184	361513	228099
840	223615	173679	219233	220791	334208	218387	364870	230663
850	225890	180440	221372	223527	337126	221597	368232	233231
860	228169	187278	223513	226269	340048	224815	371597	235803
870	230451	194193	225655	229014	342974	228039	374966	238379
880	232735	201186	227799	231764	345902	231269	378337	240958
890	235023	208258	229944	234518	348833	234505	381711	243539
900	237312	215408	232089	237275	351767	237746	385086	246123

Зависимость энтальпии воды q от температуры T

$T, ^\circ\text{C}$	$q, \text{кДж/кг}$	$T, ^\circ\text{C}$	$q, \text{кДж/кг}$
5	21,10	55	230,3
10	42,10	60	251,2
15	63,00	65	272,1
20	83,90	70	293,1
25	104,8	75	314,0
30	125,8	80	335,0
35	146,7	85	355,9
40	167,6	90	377,0
45	188,5	95	398,0
50	209,4	100	417,0

Зависимость энтальпии водяного пара q от температуры T

$T, ^\circ\text{C}$	$q, \text{кДж/кг}$	$T, ^\circ\text{C}$	$q, \text{кДж/кг}$	$T, ^\circ\text{C}$	$q, \text{кДж/кг}$	$T, ^\circ\text{C}$	$q, \text{кДж/кг}$
100	2676	280	3033	460	3402	640	3793
110	2696	290	3053	470	3424	650	3815
120	2716	300	3073	480	3445	660	3838
130	2736	310	3093	490	3466	670	3860
140	2756	320	3113	500	3487	680	3883
150	2776	330	3134	510	3509	690	3905
160	2795	340	3154	520	3530	700	3928
170	2815	350	3174	530	3552	710	3951
180	2835	360	3195	540	3574	720	3974
190	2855	370	3215	550	3595	730	3997
200	2874	380	3236	560	3617	740	4020
210	2894	390	3257	570	3639	750	4043
220	2914	400	3277	580	3660	760	4066
230	2933	410	3298	590	3682	770	4089
240	2953	420	3319	600	3704	780	4112
250	2973	430	3340	610	3726	790	4136
260	2993	440	3361	620	3749	800	4159
270	3013	450	3381	630	3771		

Зависимость энтальпий компонентов сырья и продуктов пиролиза (кДж/кг) от температуры

компонент	Температура, °C										
	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
водород	360	432	504	576	648	720	792	865	937	1009	1081
сероводород	25	30	35	40	45	51	56	61	66	71	76
оксид углерода	26	31	37	42	47	52	58	63	68	73	79
диоксид углерода	22	26	31	35	40	44	49	53	58	63	67
метан	56	67	79	91	103	114	126	138	151	163	175
ацетилен	43	52	60	69	78	87	96	105	114	123	132
этилен	41	49	58	66	75	84	92	101	110	119	128
этан	45	55	64	74	84	94	104	114	124	134	145
пропadiен	38	46	54	62	70	78	86	94	103	111	120
пропен	39	48	56	64	73	81	90	99	108	116	125
пропан	44	53	62	71	81	90	100	110	119	129	140
1,2 бутadiен	38	46	54	62	70	78	87	95	103	112	121
1,3 бутadiен	38	46	54	62	70	78	87	95	104	112	121
1бутен	42	51	59	68	77	86	95	104	114	123	133
2бутен	41	49	58	66	75	84	93	102	111	120	129
2метилпропен	42	50	59	68	77	86	95	104	113	122	132
бутан	45	54	63	73	82	92	102	112	121	132	142
изобутан	45	54	64	73	83	93	103	113	123	133	143
изопрен	40	48	56	65	73	82	91	99	108	117	126
пентан	53	65	76	88	100	112	124	136	149	161	174
бензол	28	34	40	46	52	58	64	71	77	84	90
толуол	29	36	42	48	55	61	68	75	81	88	95
стирол	30	37	43	50	56	63	70	77	84	91	98
ксилол	31	38	44	51	58	64	71	78	86	93	100
нафталин	27	33	38	44	50	56	62	68	75	81	87
смола	29	35	42	48	54	61	67	74	81	88	95

Компонент	Температура, °C										
	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
водород	2528	2673	2819	2964	3110	3256	3402	3548	3694	3840	3986
сероводород	182	193	203	214	225	236	247	258	269	281	292
оксид углерода	185	196	207	218	229	239	250	261	272	283	294
диоксид углерода	165	175	186	196	206	217	227	238	248	259	269
метан	443	471	500	530	560	590	621	651	683	714	746
ацетилен	324	344	364	385	405	426	447	468	489	510	532
этилен	329	351	373	395	418	441	464	488	512	536	560
этан	376	402	428	454	480	507	535	562	591	619	648
пропadiен	306	326	346	367	388	409	431	452	474	496	519
пропен	324	346	368	391	414	437	460	484	508	533	558
пропан	365	390	415	441	467	494	521	548	576	604	632
1,2-бутадиен	309	329	350	371	392	414	436	458	480	503	526
1,3-бутадиен	313	334	355	377	398	421	443	466	489	512	536
1-бутен	340	363	386	409	432	456	481	505	530	555	580
2-бутен	331	353	376	398	421	445	468	492	516	541	566
2-метилпропен	337	360	383	406	429	453	477	501	525	550	576
бутан	366	390	415	440	466	492	518	545	572	599	627
изобутан	371	396	422	447	474	500	527	554	582	610	638
изопрен	326	347	369	392	414	437	461	484	508	532	556
пентан	473	507	542	577	614	651	689	728	768	809	850
бензол	241	258	275	293	310	328	347	365	384	403	423
толуол	254	272	290	308	327	346	365	384	404	424	445
стирол	257	274	292	310	329	347	366	386	405	425	445
ксилол	264	282	301	319	338	358	377	397	418	438	459
нафталин	232	248	265	282	299	316	333	351	369	387	406
смола	251	269	286	304	323	341	360	380	399	419	439

Компонент	Температура, °C										
	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440	450
водород	4721	4868	5015	5163	5311	5459	5607	5755	5903	6051	6200
сероводород	349	360	372	383	395	406	418	430	442	454	465
оксид углерода	349	360	371	382	393	404	415	426	437	449	460
диоксид угле- рода	323	334	345	355	366	377	388	399	410	422	433
метан	911	945	979	1014	1049	1084	1120	1156	1192	1228	1265
ацетилен	641	663	686	708	731	754	776	799	823	846	869
этилен	686	712	739	765	792	819	847	874	902	930	959
этан	797	828	860	891	923	956	988	1021	1054	1088	1122
пропadiен	634	658	682	706	731	755	780	805	830	856	881
пропен	686	713	740	767	795	823	851	879	908	937	966
пропан	780	810	841	872	904	936	968	1001	1033	1067	1100
1,2 бугадисн	644	668	693	718	743	768	794	819	845	871	898
1,3 бугадисн	657	682	708	733	759	785	812	838	865	892	919
1бутен	712	739	766	794	822	850	878	907	936	965	995
2бутен	694	720	747	774	801	829	857	885	913	942	971
2метилпропен	706	733	760	787	815	843	871	900	929	958	987
бутан	771	801	831	861	892	923	954	985	1017	1049	1082
изобутан	784	814	845	876	907	938	970	1002	1034	1067	1100
изопрен	682	708	735	761	788	815	842	869	897	925	953
пентан	1070	1117	1164	1213	1262	1312	1363	1415	1467	1521	1575
бензол	524	544	566	587	609	630	653	675	697	720	743
толуол	551	573	595	618	641	664	687	711	734	758	782
стирол	549	570	592	614	636	658	681	703	726	750	773
ксилол	567	589	612	635	658	682	705	729	753	777	802
нафталин	502	522	543	563	584	604	626	647	668	690	712
смола	543	565	587	609	631	654	677	700	723	746	770

Компонент	Температура, °C									
	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790
водород	9964	10117	10270	10423	10576	10729	10882	11036	11190	11344
сероводород	777	790	804	817	830	843	856	870	883	897
оксид углерода	744	755	767	779	790	802	813	825	837	848
диоксид углерода	720	732	744	756	768	780	791	803	815	828
Метан	2281	2325	2369	2414	2459	2504	2550	2595	2641	2687
ацетилен	1482	1508	1533	1559	1585	1610	1636	1662	1688	1714
этилен	1738	1772	1806	1840	1874	1909	1943	1978	2013	2048
Этан	2058	2099	2139	2180	2222	2263	2304	2346	2388	2430
пропadiен	1570	1599	1628	1657	1687	1716	1746	1775	1805	1834
пропен	1786	1822	1858	1895	1931	1968	2005	2042	2080	2118
пропан	2026	2066	2106	2146	2187	2228	2269	2310	2351	2392
1,2 бутадиен	1616	1647	1678	1709	1740	1771	1802	1834	1865	1897
1,3 бутадиен	1654	1685	1717	1748	1780	1811	1843	1874	1906	1938
1бутен	1808	1843	1878	1914	1949	1985	2021	2057	2094	2130
2бутен	1768	1802	1837	1872	1907	1942	1978	2013	2049	2085
2метилпропен	1795	1830	1866	1901	1937	1972	2008	2044	2081	2117
бутан	1981	2020	2059	2099	2138	2178	2218	2258	2299	2340
изобутан	1999	2038	2077	2116	2155	2194	2233	2273	2312	2352
изопрен	1714	1746	1779	1811	1844	1877	1909	1942	1975	2008
пентан	3242	3321	3401	3483	3565	3649	3733	3818	3905	3993
бензол	1368	1395	1422	1449	1475	1502	1529	1557	1584	1611
толуол	1448	1477	1505	1534	1563	1592	1621	1650	1679	1709
стирол	1410	1437	1464	1492	1519	1546	1574	1602	1629	1657
ксилол	1476	1505	1534	1563	1593	1622	1651	1681	1711	1741
нафталин	1309	1334	1360	1385	1411	1437	1463	1488	1514	1540
смола	1419	1447	1475	1503	1531	1559	1587	1616	1644	1673

Компо- нент	Температура, °C										
	800	810	820	830	840	850	860	870	880	890	900
водород	11498	11652	11806	11961	12115	12270	12425	12580	12736	12891	13047
сероводо- род	910	924	937	951	964	978	992	1006	1020	1033	1047
оксид уг- лерода	860	872	884	895	907	919	931	942	954	966	978
диоксид углерода	840	852	864	876	888	900	912	925	937	949	961
метан	2734	2780	2827	2874	2921	2969	3017	3065	3113	3161	3210
ацетилен	1740	1766	1792	1818	1844	1870	1896	1922	1948	1974	2001
этилен	2083	2118	2154	2189	2225	2261	2297	2333	2369	2405	2442
этан	2472	2515	2557	2600	2643	2686	2729	2773	2816	2860	2904
пропади- ен	1864	1894	1924	1954	1984	2014	2044	2074	2104	2134	2165
пропен	2156	2194	2232	2271	2309	2348	2388	2427	2466	2506	2546
пропан	2434	2476	2518	2560	2602	2644	2687	2729	2772	2815	2858
1,2 бута- диен	1929	1961	1992	2025	2057	2089	2121	2154	2186	2218	2251
1,3 бута- диен	1970	2002	2034	2066	2098	2131	2163	2195	2227	2260	2292
1-бутен	2167	2204	2241	2278	2315	2352	2390	2427	2465	2503	2541
2-бутен	2121	2157	2194	2230	2267	2304	2341	2378	2415	2453	2490
2- метил- пропен	2154	2191	2227	2265	2302	2339	2377	2414	2452	2490	2528
бутан	2380	2421	2463	2504	2545	2587	2629	2671	2713	2756	2798
изобутан	2392	2431	2472	2512	2552	2592	2633	2673	2714	2755	2795
изопрен	2042	2075	2108	2141	2175	2208	2242	2275	2309	2343	2376
пентан	4081	4171	4262	4353	4446	4540	4635	4731	4828	4926	5026
бензол	1638	1665	1693	1720	1747	1775	1802	1830	1857	1885	1912
толуол	1738	1768	1797	1827	1856	1886	1916	1946	1976	2006	2036
стирол	1685	1713	1741	1769	1797	1825	1853	1881	1909	1937	1965
ксилол	1771	1800	1831	1861	1891	1921	1952	1982	2012	2043	2074
нафталин	1566	1593	1619	1645	1671	1697	1724	1750	1776	1803	1829
смола	1701	1730	1758	1787	1816	1845	1873	1902	1931	1960	1989

