

На правах рукописи

ЗЕЛЕНКО ИРИНА ЮРЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 1999 г.

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель,

доктор технических наук, профессор

Кравцов А.В.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,

Камьянов В.Ф.

кандидат технических наук,

Днепровский С.Н.

Ведущая организация: Всесоюзный научно-исследовательский институт органического синтеза, г. Москва.

Защита диссертации состоится 22.09.1999 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.68.01 в Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН .

Автореферат разослан 29.06.1999г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

Доктор химических наук

Т. А. Сагаченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Известно несколько видов пиролиза: в трубчатых печах, с применением теплоносителя, в расплаве металлов и их солей, каталитический, с использованием газообразных теплоносителей. Пиролиз в трубчатых печах наиболее широко распространён в промышленности. Основные товарные продукты процесса – этилен, пропилен. Одной из важных задач пиролизного производства является увеличение селективности процесса по целевым продуктам. Достижение высокой селективности возможно путём совершенствования технологии, модернизации печей и других аппаратов. Развитие производства также связано с вовлечением новых видов сырья, альтернативных дефицитному и дорогому бензину, что требует реконструкции печей, подбора оптимального технологического режима. Источниками дешевого углеводородного сырья являются побочные продукты, как самого этиленового производства, так и процессов, связанных с переработкой нефти. При подборе сырья должен учитываться углеводородный состав сырья, так как отклонение от регламентного состава может значительно ухудшить технологический процесс. В современных условиях наиболее эффективное решение проблем нормальной эксплуатации и технологического совершенствования производства - это создание моделирующих компьютерных комплексов на основе детерминированных математических моделей основных процессов.

Цель представляемой работы заключалась в реализации структурного подхода при моделировании гомогенного некаталитического процесса пиролиза различного углеводородного сырья (от этана до широкой бензиновой фракции), а именно:

- разработка агрегированной схемы механизма пиролиза углеводородных фракций;
- оценка кинетических параметров для элементарных реакций механизма пиролиза углеводородных фракций с помощью метода реакционных серий;
- исследование и дискриминация полученной системы компонентов и реакций;
- и реализация этого подхода при разработке математического описания пиролиза углеводородов в виде моделирующей системы (МС) основного узла пиролизного производства с применением её для решения технологических задач различного уровня.

Научная новизна работы.

- 1) Впервые для реального технологического процесса выполнена

систематизация в реакционные серии компонентов как исходного состава, так и продуктов реакций, что позволило оперировать не всем набором компонентов системы, а реакционными сериями углеводородов с упорядоченными наборами физико-химических свойств. При этом, внутри серий компоненты представлены в виде индивидуальных веществ и псевдокомпонентов для углеводородов с числом атомов углерода 5 и выше, кроме ароматических. Таким образом, была решена многопараметрическая задача моделирования нефтехимических процессов на примере пиролиза углеводородов.

2) На основе учета реакционной способности компонентов и радикалов в каждом типе элементарных реакций разработан детальный механизм пиролиза углеводородных фракций (от этана до широкой бензиновой фракции), включающий 303 элементарных реакции и 60 компонентов. Произведен выбор ключевых компонентов и типов реакций.

3) Впервые выполнена оценка кинетических параметров (IgA , E_a , k) с помощью метода реакционных серий, унифицированного для всех типов элементарных реакций пиролиза углеводородов. Выявлены определенные качественные зависимости, по которым изменяются параметры углеводородов реакционных серий.

4) Впервые проведен кинетический анализ и дискриминация детального механизма пиролиза углеводородов $C_2 - C_{11}$ с помощью пакета программ, разработанного в Центре АВОГАДРО НИИ Механики МГУ. В результате: получена и проанализирована динамика реакций по времени контакта; исследовано влияние технологических параметров процесса (состава сырья, температуры, давления, времени контакта) на количество элементарных реакций в механизме; определены значимые компоненты и типы реакций. Получены оптимальные механизмы пиролиза углеводородных фракций: этан-пропановых, C_4 , ШФЛУ, бензиновых.

5) Разработаны детерминированные кинетические модели пиролиза различного типа сырья и, в целом, модели реальных пиролизных печей со змеевиками разной конструкции в виде реакторов идеального вытеснения.

6) Построена моделирующая система процесса пиролиза углеводородных фракций: от этана до широкой бензиновой фракции.

Практическая ценность. Сформированные в ходе выполнения работы детерминированные математические модели и основанная на них моделирующая система процесса пиролиза уже используются в научно-исследовательских

организациях, а также для решения прикладных задач по заказам пиролизных производств. Так, модель пиролиза этановой фракции была использована в ЗАО "ТЕХНЕФТЕХИМ", г. Москва для выполнения проектных и прогноз-расчетов. Модель пиролиза бензинов была использована лабораторией № 109 Центра АВОГАДРО НИИ Механики МГУ в качестве тренажера для апробации методики дискриминации сложных механизмов процессов газовой динамики. Нами выполнена серия расчетов на моделях пиролиза бензиновых фракций для завода «Этилен» Томского нефтехимического комбината (ТНХК), при этом модели обеспечили хорошую чувствительность к изменению состава сырья и технологического режима. Так же с помощью моделирующей системы пиролиза углеводородов для завода «Этилен» были проведены расчеты и даны рекомендации по возможному использованию побочной бутилен-бутадиеновой фракции (ББФ) в качестве 10% добавки к Омскому рафинату.

Вместе с тем эта моделирующая система, реализованная в виде комплекса программ, является инструментом компьютерного анализа сложного технологического процесса и служит основой при создании обучающего тренажёра для подготовки и переподготовки ИТР.

Подход к моделированию многокомпонентных нефтехимических процессов, реализованный для термического пиролиза в трубчатых печах, может быть использован при разработке математического описания других видов пиролиза.

На защиту выносятся следующие положения:

- механизм гомогенного некаталитического процесса пиролиза углеводородного сырья (от этана до широкой бензиновой фракции);
- кинетические параметры (IgA , E_a , k) элементарных реакций механизма;
- результаты кинетического анализа механизма пиролиза углеводородных фракций;
- детерминированные модели процесса пиролиза углеводородных фракций: этанпропановых, C_4 , ШФЛУ, бензиновых;
- алгоритм компьютерного анализа работы основного узла пиролизного производства, реализованный в моделирующей системе.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались: на научных семинарах кафедры химической технологии топлива Томского политехнического университета и Центра АВОГАДРО НИИ Механики МГУ; на 8 и 9 отраслевых совещаниях "Проблемы и перспективы развития ТНХК" (г. Томск, 1994 – 95 гг.), на Межгосударственной научно-технической

конференции "Нефть и газ Западной Сибири. Проблемы добычи и транспортировки" (г. Тюмень 1993 г.), на Международной конференция "Химреактор-12" (г. Ярославль 1994 г.), 4 Международной конференций "Методы кибернетики химико-технологических процессов" (г. Москва, 1994 г.), на 2 и 3 Международных конференциях "По химии нефти" (г. Томск 1994, 1997 гг.), на 2 Сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике "ИНПРИМ-96" (г. Новосибирск 1996 г.), на Международной конференции "Химреактор-13" (г. Новосибирск 1996 г.) и "Химреактор-14" (г. Томск, 1998 г.).

Публикации. По теме диссертация опубликовано 15 работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений. Работа изложена на 150 машинописных страницах, содержит 37 рисунков, 31 таблицу и список литературы из 129 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы данной диссертационной работы и сформулирована ее цель.

В первой главе рассмотрено современное состояние и пути развития технологии термического процесса пиролиза в России и других странах. Приведен аналитический обзор научно-технических публикаций, касающихся вопросов разработки информационных технологий химических процессов и моделирования процесса пиролиза. Несмотря на то, что моделированию гомогенного пиролиза посвящено много работ, вопросы оценки кинетических параметров, дискриминации сложного механизма остаются нерешенными. В связи с этим разработка детерминированных моделей процесса пиролиза различных углеводородных фракций (газообразных и жидких), учитывающих покомпонентный состав сырья, радикально-цепной механизм, является трудноразрешимой задачей. Поэтому в настоящее время практически используемых моделей пиролиза мало: модель "SPYRO" нидерландской фирмы KTI и модель "Терасуг" ВНИИОС (Россия). Они имеют большую размерность, так как описывают пиролиз большого спектра углеводородных фракций. Кинетические параметры представляют набор экспериментальных и расчетных данных, среди которых не наблюдается определенной закономерности в гомологических рядах. Для практического же применения и на производстве более удобны модели, описывающие

пиролиз одной или нескольких фракций. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования диссертационной работы, которые приведены выше.

Во второй главе описываются физико-химические основы разработки детерминированных моделей процесса пиролиза углеводородов, а именно: построение детального механизма пиролиза углеводородных фракций (от этана до широкой бензиновой фракции) и оценка кинетических параметров. Построение детального механизма пиролиза углеводородных фракций (от этана до широкой бензиновой фракции) включало обоснованный выбор списка компонентов и элементарных реакций.

Выбор списка компонентов. В качестве критерия формирования списка компонентов, который определяется составом сырья, промежуточных и конечных продуктов, использовалось количественное содержание углеводородов в исследуемой системе. Были проанализированы результаты экспериментальных работ сотрудников кафедры химической технологии топлива (ХТТ) Томского политехнического университета (ТПУ) по анализу компонентного состава бензинов нефтей Западно-Сибирского региона [1], а также литературные данные и технические данные Томского нефтехимического комбината по составам и продуктам пиролиза бензинов, ШФЛУ, фракции C_4 . Углеводороды, содержание которых было менее 0,05 (% масс), в механизме не учитывались. В группу "побочных", например, были отнесены: по сырью - некоторые тризамещенные изопарафины, бициклические нафтены, нафтены и ароматические углеводороды с заместителями выше этильного; по продуктам - олефины β -строения, диены сочлененные а другие.

Применяя предложенные на кафедре ХТТ ТПУ подходы систематизации [2] и агрегирования [3] компонентов к исследуемой системе веществ, нами разработаны и обоснованно выделены 9 реакционных серий по составу сырья и продуктам: n-парафины, моно- и дизамещенные изопарафины, пятичленные нафтены, циклогексаны (шестичленные), ароматические, олефины, ацетиленовые, диеновые. Внутри серий компоненты представлены в виде индивидуальных углеводородов и псевдокомпонентов (агрегированных комплексов), которые составляют углеводороды с числом атомов углерода 5 и выше. Например, n-парафины представлены так: этан, пропан, бутан и псевдокомпонент C_5 - C_{11} . Под реакционной серией понимается множество углеводородов одного или нескольких гомологических рядов с

одинаковыми химическими функциями. Так, реакционную серию монозамещенных изопарафинов составляют 2-, 3-, 4- метилзамещенные изопарафины.

Выбор реакций механизма пиролиза базировался на радикально-цепной теории термического распада органических соединений Райса с учётом особенностей технологии процесса, использованием дополнений Семенова, Степуховича, других авторов и наших исследований. Проанализировав экспериментальные данные и результаты научно-исследовательских работ школ Калиненко и ВНИИОС, Степуховича, Магарила и других авторов, выбраны факторы, модернизирующие теорию Райса применительно к условиям пиролиза. Так, школой Калиненко совместно с ВНИИОСом было показано, что этильный радикал в группу активных не включается, для него характерен распад. Школой Степуховича отмечено, что реакция изомеризации в целом не характерны, их можно учитывать лишь для углеводородов отдельных гомологических рядов с числом атомов углерода в молекуле 5 и выше. Реакции диспропорционирования также характерны для отдельных гомологических рядов. Магарилом показано, что в реакциях разложения сырья наряду с мономолекулярными возможны реакции бимолекулярного инициирования. Механизм описывается 8-ю типами элементарных реакций. При построении механизма учитывалась реакционная способность компонентой (в том числе и радикалов) в каждом типе реакций. Вероятность протекания реакций определялась наличием наименее прочных связей или свободных центров. В результате был сформирован детальный механизм процесса пиролиза углеводородов (от этана до широкой бензиновой фракции), включающий 303 элементарные реакции между 60-ю компонентами из которых: 29 углеводородов и 31 радикал.

Оценка кинетических параметров. Кинетические параметры всех существующих математических моделей процесса пиролиза представляют набор экспериментальных и расчетных данных, среди которых не наблюдается определенной зависимости в гомологических рядах. И связано это с отсутствием определенного теоретического метода оценки кинетических параметров, приемлемого для всех типов элементарных реакций механизма гомогенного пиролиза углеводородов. Значения параметров, предлагаемые в банках данных (БАНКИН, Центра АВОГАДРО) и в литературе, а также применение существующих методов оценки параметров по отдельным типам элементарных реакций не позволяет получать полную информацию, так как при их обработке для более изученных реакций получается неупорядоченный

массив точек, а для некоторых типов реакций вообще отсутствует какая-либо информация.

Ни кафедре ХТТ был предложен новый расчетно-теоретический метод оценки, кинетических параметров - метод реакционных серий, универсальный для всех типов элементарных реакций процесса пиролиза углеводородов. Метод реакционных серий основан на закономерном изменении физико-химических свойств в реакционных сериях, поскольку реакционная способность есть следствие распределения электронной плотности в молекулах. В данной работе выполнена реализация этого метода для оценки кинетических параметров 303-х элементарных реакций процесса пиролиза. Для предэкспоненциальных множителей и энергий активации были построены аппроксимирующие зависимости на основе теоретических исследований В.В. Воеводского, экспериментального материала Степуховича и Гурвича, с учетом правила Шмидта об ориентации двойной связи. Константы скоростей рассчитывались по уравнению Аррениуса. Качественный вид этих зависимостей определяется электронным строением углеводородов: наличием донорно-акцепторных заместителей, свободной валентности, π -связей или π -сопряженных систем, перекрывания электронных облаков. На рисунках 1 - 3 представлены распределения кинетических параметров в виде монотонно изменяющихся кривых с насыщением для обменных реакций. Область насыщения эквивалента степени стабилизации электронной плотности в гомологическом ряду. Численные значения кинетических параметров каждой элементарной реакции постоянны при описании пиролиза любого углеводородного сырья (от этана до широкой бензиновой фракции) в интервале температур процесса.

Третья глава посвящена кинетическому анализу и дискриминации полученного детального механизма процесса пиролиза. Кинетический анализ механизма проводился с помощью методики дискриминации, разработанной в Центре АВОГАДРО НИИ Механики МГУ д. ф-м. н. В.Н. Макаровым под руководством профессора С.А. Лосева. А критериями являлись: интегральная селективность (γ_j) по реакциям (j) компонента (i)

$$\gamma_j = \int_{X_0}^{X_k} (W_j * dx) / \sum_{k=1}^m \int_{X_0}^{X_k} (W_k * dx) \quad (1)$$

Зависимость изменения предэкспоненциальных множителей от числа атомов углерода в молекуле углеводорода в элементарных реакциях типа $\text{CH}_3^* + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}^*$.

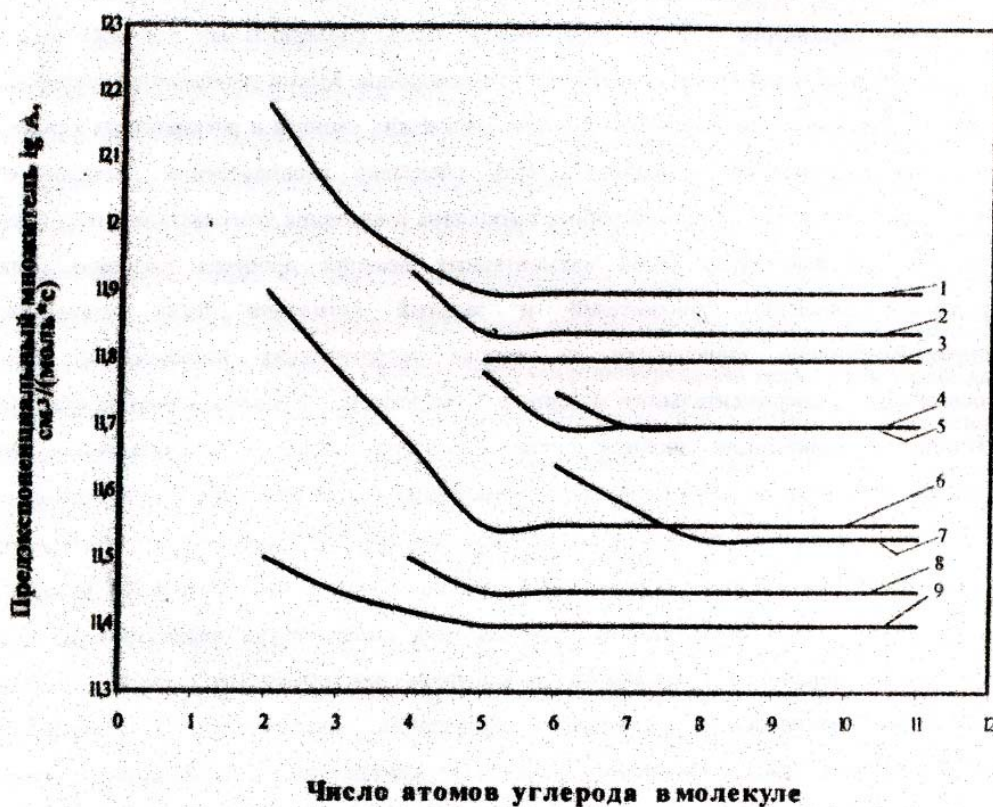


Рис. 1.

1 - парафины; 2 - монозамещенные изопарафины; 3 - дизамещенные изопарафины; 4 - циклопентаны; 5 - циклогексаны; 6 - олефины; 7 -ароматические углеводороды; 8 - диеновые углеводороды; 9 - ацетиленовые углеводороды.

Зависимость изменения энергии активации E_a от числа атомов углерода в молекуле углеводорода в реакциях типа

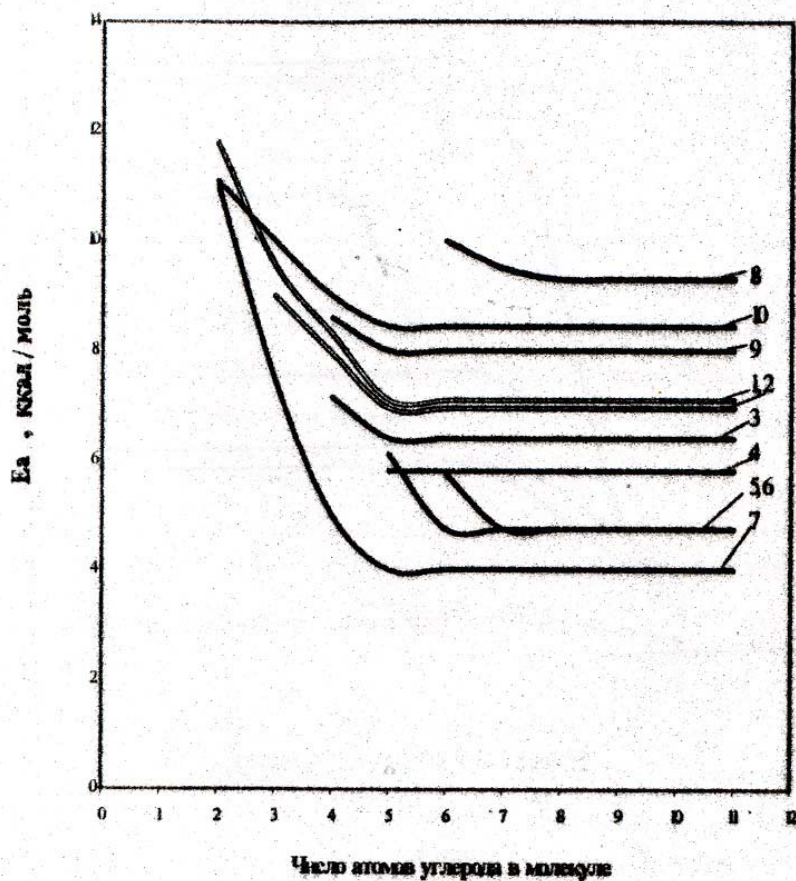
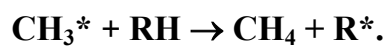


Рис. 2.

1, 2 - парафины; 3 - монозамещенные изопарафины; 4 - дизамещенные изопарафины; 5 - циклопентаны; 6 - циклогексаны; 7 -олефины; 8 - ароматические углеводороды; 9 - диеновые углеводороды; 10 - ацетиленовые углеводороды.

**Константы скорости к элементарных реакций механизма
пиролиза типа $\text{CH}_3^* + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}^*$.**

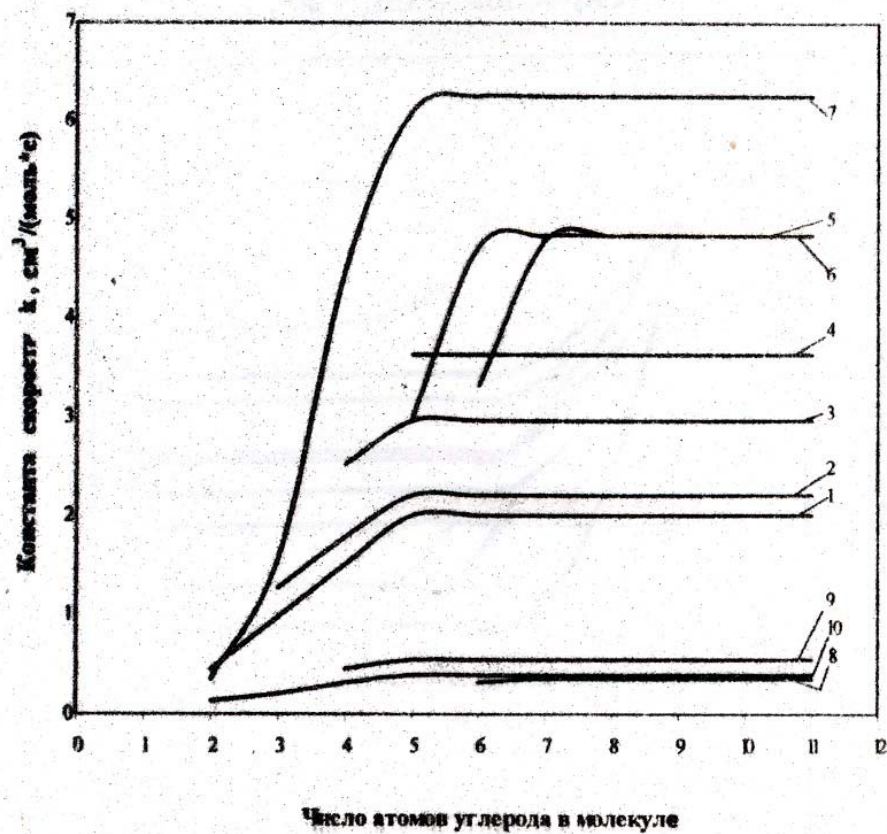


Рис. 3.

1, 2 - парафины; 3 - монозамещенные изопарафины; 4 - дизамещенные изопарафины; 5 - цикlopентаны; 6 - циклогексаны, 7 -олефины; 8 - ароматические углеводороды; 9 - диеновые углеводороды; 10 - ацетиленовые углеводороды.

Дифференциальная (γ_j) селективность по реакциям (j)

$$\gamma_j = \max_m W_j / \sum W_k \quad (2)$$

$$x \in [x_0, x_k] \quad k = 1$$

и параметрическая чувствительность по компонентам (α_{ij}):

$$\alpha_{ij} = dC_i / dK_j \sim \Delta C_i / \Delta K_j, \quad (3)$$

где W_j , K_j - скорость и константа скорости j-той реакции; C_i - концентрация i-того компонента; X_0 и X_k - начальная и конечная точки интегрирования; $i=1-n$ - номер компонента, $n = 60$ - количество компонентов в детализированном механизме; $j=1-m$ - номер реакции в механизме, $m=303$ - количество реакций в детализированном механизме.

При выполнении условия по всем компонентам заданной целевой функции

$$|C_i^{(m)} - C_i^{(ml)}| < \varepsilon_i, \quad (4)$$

где ε_i - допустимая погрешность, рассчитываемая для каждого компонента по формуле:

$$\varepsilon_i = |(df/dC_i)^{-1}| \varepsilon/n, \quad (5)$$

ε задается в пределах 1 - 100 %. В наших расчетах $\varepsilon = 10 \%$.

Анализ проводился для целевых функций: 1) по выходу этилена и пропилена; 2) по концентрационным полям всех 29 стабильных компонентов при изменении условий: температуры (973 - 1073 K), давления (1.4 - 1.5 атм), интервала времени контакта (0 - 0.5 с), состава сырья (от этан-пропановой фракции до бензина н.к. - 180°C). Исследования по времени контакта выполнялись в нескольких временных интервалах: 1) 0 - 0.1 с; 2) 0.1 - 0.2 с; 3) 0.2 - 0.3 с; 4) 0.3 - 0.4 с; 5) 0.4 - 0.5 с.

В результате получена и проанализирована динамика реакций по времени контакта (рис. 4), которая подтверждает имеющиеся теоретические представления о механизме пиролиза углеводородов, что процесс быстро развивается после появления в системе радикалов в результате реакций инициирования насыщенных углеводородов и затухает по времени контакта по мере исчезновения радикалов с образованием непредельных продуктов. Влияние других технологических параметров процесса на количество элементарных реакций в механизме таково - с повышением температуры число реакций значительно увеличивается (табл. 1), а с увеличением давления -

немного уменьшается.



- 1 - р. мономолекулярного инициирования;
- 2 - р. обменные;
- 3 - р. присоединения к кратным связям;



- 4 - р. распада радикалов;
- 5 - р. изомеризации;
- 6 - р. рекомбинации;
- 7 - р. диспропорционирования.

Рис. 4. Изменение количества реакций по времени контакта

Таблица 1

**Граничные условия определения размерности детализированного
механизма процесса пиролиза углеводородов**

№	Факторы, определяющие размерность механизма	Требования к размерности	Количество реакций (R) и компонентов (K) в механизме
1	Область применения математического описания: а) научно-исследовательские работы, б) прокомпонентный расчет пирогаза, в) оптимизационные задачи, разработка АСУ: - функция – концентрация целевых продуктов; - функция – концентрационные поля стабильных компонентов.	$\max R - K$ $\uparrow R - K$ $\downarrow R - K$	$R = 303, K = 60$ $R = 177, K = 53$ $R = 44, K = 37$ $R = 177, K = 53$
2	Температура, с повышением T: T = 973 K, T = 1073 K.	$\uparrow R - K$	$R = 129, K = 51$ $R = 142, K = 52$
3	Время контакта, с увеличением τ : $\tau = 0,2$ с. $\tau = 0,5$ с.	$\downarrow R - K$	$R = 83, K = 51$ $R = 55, K = 49$
4	Состав сырья: а) этан-пропан б) фр. C ₄ в) ШФЛУ г) бензин		$R = 36, K = 13$ $R = 84, K = 36$ $R = 118, K = 41$ $R = 177, K = 53$

*($\uparrow, \downarrow$) - увеличение или уменьшение количества исследуемых параметров.

Объединив полученные сокращенные механизмы, учитывающие влияние времени контакта, температуры, давления были определены незначимые компоненты

и реакции и сформирован оптимальный: механизм, представляющий систему значимых 177 элементарных реакций и 53 компонентов и адекватно описывающий пиролиз углеводородов $C_2 - C_{11}$ в широком диапазоне изменения условий ведения процесса.

К незначимым реакциям отнесены:

- тип реакций бимолекулярного инициирования,
- группа реакций обмена непредельных углеводородов (ароматических, ацетиленовых, диеновых),
- группа реакций распада радикалов (ацетиленовых, диеновых, бирадикалов, 1-, 2- R_5),
- группа реакций рекомбинации (т.е. образования) n - и изопарафинов с C_4 и выше; изомеров цикlopентана и циклогексана; всех диеновых; ацетиленовых с этилацетиленом и выше.

В группу незначимых компонентов определены: высшие ацетиленовые $Ac_{5,11}$ и ряд радикалов - алкинильные R_{Ac} , REt_{Ac} , $RAc_{5,11}$, алкадиенильные - RBt , $RD_{5,11}$, ароматические - RBz .

Также, с помощью процедуры дискриминации для других сырьевых фракций (этан-пропановой, C_4 ШФЛУ) из полного базового механизма были выделены соответствующие системы реакций и компонентов, представленные в таблице 1.

В результате проведенных исследований был сформулирован критерий определения граничных условий количества переменных детализированного механизма исследуемого процесса: количество переменных механизма зависит от ряда факторов, определяемых технологией процесса (температуры, времени контакта, состава сырья) и областью применения математического описания, его надежностью и информативностью. В зависимости от области применения математической модели пиролиза или вида сырья можно выбрать тот или иной набор реакций и компонентов.

В четвертой главе рассматривается реализация описанного выше подхода при моделировании и построении детерминированных математических моделей процесса пиролиза различного углеводородного сырья. Оценка гидродинамического режима движения потока в змеевике пиролизной печи ($Re = 10^5$) показала, что поток пирогаза движется в турбулентном режиме. Поэтому пиролизная печь рассматривалась как реактор идеального вытеснения. В связи с этим за основу были выбраны уравнения материального и теплового балансов реактора идеального вытеснения при условии,

что процесс протекает в стационарном режиме. Термический пиролиз углеводородов представлен гомогенными химическими реакциями, поэтому формирование кинетических моделей проводится на основе закона действующих масс и покомпонентного материального баланса для реакций механизма.

На основе полученных (табл.1) механизмов были разработаны кинетические модели пиролиза газообразного сырья (этан-пропановых фракций, фракции C₄, ШФЛУ) и жидкого сырья (бензинов н.к.-150, н.к.-180, рафинатов). Каждая модель состоит из определенного числа реакций, компонентов и системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Математическая модель пиролизной печи, как реактора идеального вытеснения состоит из системы дифференциальных уравнений материальных балансов по всем компонентам, теплового баланса и других уравнений.

В тепловом балансе учитывались: тепловыделение в результате химических реакций, теплоперенос тепла от дымовых газов к потоку в змеевике через стенку, перенос тепла потоком по длине змеевика. Так как конструкции змеевиков печей для легкого газообразного сырья отличаются от змеевиков для многокомпонентного сырья, были разработаны модели пиролизных печей с одноходовыми змеевиками (типа SRT-1) для пиролиза легких фракций и с разветвленными змеевиками (типа SRT-2) для бензиновых фракций. Причём, расчет печи с разветвленными змеевиками выполняется по зонам, в каждой из которых свой диаметр, длина и количество труб.

Проверка адекватности кинетических моделей проводилась по данным кинетического эксперимента института ВНИИОС г. Москва и экспериментальных данных автора Ferraga. Кинетические кривые олефинов, рассчитанные с помощью модели бензиновой фракции н.к.-180, проходят через максимум последовательно, начиная с высших олефинов до этилена, выход которого лишь приближается к максимальному. Качественный вид кинетических кривых соответствует теоретическим и экспериментальным сведениям о развитии процесса пиролиза по времени контакта и подтверждает одновременное протекание первичных и вторичных реакций. Адекватность моделей печей проверялась по промышленным данным с установки ЭП-300 завода "Этилен" Томского нефтехимического комбината. Результаты сходимости расчётных и экспериментальных значений по основным продуктам, позволили сделать вывод о возможности практического использования разработанных моделей.

В пятой главе представлено описание структуры и функциональных возможностей, построенной в данной работе, моделирующей системы, которая из моделей основных процессов и пиролизных печей моделирует основной узел технологической линии пиролиза - блок параллельно работающих на различном углеводородном сырье печей и позволяет рассчитывать: покомпонентный материальный баланс, тепловой баланс и характеристики каждой печи, суммарный покомпонентный материальный баланс всех печей, компоновать сырьевую смесь из нескольких углеводородных фракций.

Моделирующая система, принципиальная схема которой представлена на рис. 5, была разработана на базе детерминированных кинетических моделей и моделей пиролизных печей.

Функциональные возможности разработанной моделирующей системы процесса пиролиза были проверены при решении конкретных практических задач для завода "Этилен" Томского нефтехимического комбината (ТНХК). Для различных бензинов (прямогонной фракции Ачинского НПЗ, рафинатов Омского НПЗ, бензиновой фракции Уренгойского конденсата с Сургутского ЗСК и др., используемых на ТНХК в качестве сырья пиролиза), были рассчитаны характеристики работающих печей: температуры потока и стенки, время контакта, общее давление в змеевике, покомпонентный выход пирогаза. Также была выполнена компоновка и исследование по использованию ШФЛУ в качестве самостоятельного сырья и добавки к бензину. Рассчитывались варианты пиролиза ШФЛУ в печи типа SRT-1, как газообразного сырья, и в печи типа SRT-2, как многокомпонентного сырья. Выходы целевых продуктов пиролиза ШФЛУ, Ачинского прямогонного бензина и их смеси (20:80) представлены на рисунках 6, 7. Обобщая результаты исследований, были даны следующие рекомендации: 1) использование ШФЛУ в качестве самостоятельного сырья альтернативного бензинам экономически целесообразно, так как выходы целевых продуктов, получаемые при пиролизе ШФЛУ и бензина почти не отличаются, причем разветвленный змеевик печи типа SRT-2 позволяет проводить процесс более эффективно; 2) с целью экономии бензинового сырья вполне оправдан пиролиз смеси бензина и ШФЛУ, добавление ШФЛУ к бензину приводит к повышению выхода целевых продуктов. В зависимости от расхода сырья был рассчитан режим пиролиза.

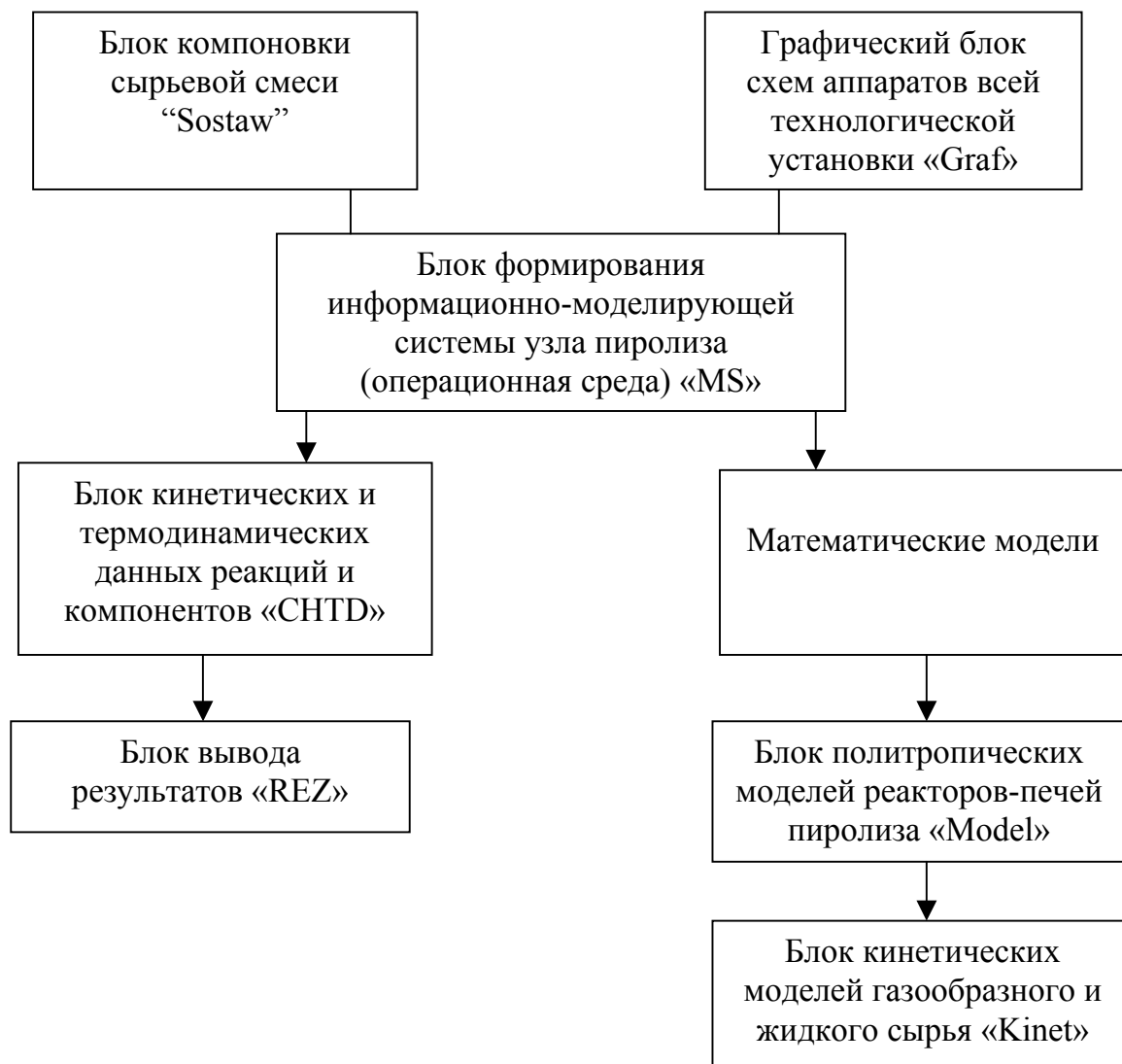


Рис. 5. Моделирующая система пиролиза углеводородов

ВЫВОДЫ

1. Реализован структурный подход при моделировании гомогенного процесса пиролиза углеводородного сырья (от этана до широкой бензиновой фракции) с разработкой агрегированной схемы механизма на основе учёта реакционной способности компонентов (в том числе и радикалов) в каждом типе элементарных реакций. При этом предложен детальный радикально-цепной механизм пиролиза углеводородов (от этана до широкой бензиновой фракции), который включает: 303 элементарных реакции и 60 компонентов (из которых - 29 стабильных веществ и 31 радикал).

2. Впервые выполнено исследование динамики механизма пиролиза углеводородов по интервалам времени контакта и при изменении режимных параметров процесса в технологически приемлемом диапазоне. На основе полученных результатов был сформирован оптимальный механизм, учитывающий влияние состава сырья,

температуры, давления и времени контакта. Он представляет собой систему наиболее значимых 177 элементарных реакций и 53 компонентов и адекватно описывает пиролиз углеводородов $C_2 - C_{11}$. В результате обоснованы механизмы пиролиза типового углеводородного сырья: этан-пропановой фракции, углеводородов C_4 , ШФЛУ и различных бензиновых фракций.

3. Впервые апробирован новый расчетно-теоретический метод оценки кинетических параметров - метод реакционных серий, универсальный для всех типов элементарных реакций процесса пиролиза. С помощью метода реакционных серий для всех реакций полученного механизма оценены кинетические параметры: предэкспоненциальные множители ($\lg A$), энергии активации (E_a) и константы скорости (k). Кинетические параметры имеют определенную зависимость от длины и строения молекул (или радикалов) углеводородов одной реакционной серии, участвующих в однотипных элементарных реакциях.

4. Разработаны детерминированные модели кинетики пиролиза: газо-образного сырья (этан-пропановых фракций, фракции C_4 , ШФЛУ) и жидкого сырья (бензинов н.к. - 150, н.к. - 180, рафинатов, газоконденсатов, фракции C_5).

5. Разработаны модели трубчатых пиролизных печей в виде реакторов идеального вытеснения для легкого газообразного сырья (этана, пропана и др.), и для многокомпонентного сырья (бензинов и др.). С помощью этих моделей рассчитываются основные технологические характеристики работающих печей.

6. Впервые разработана компьютерная моделирующая система основного узла пиролизного производства, позволяющая выполнять компоновку сырья, оперативно рассчитывать материальные и тепловые балансы печей, проводить исследование влияния различных факторов (состава сырья, температуры, давления, времени контакта, разбавления водяным паром) на протекание процесса.

7. Используя функциональные возможности разработанной моделирующей системы, решены конкретные практические задачи по оценке выхода целевых и других продуктов, подбору оптимального технологического режима эксплуатации печей при пиролизе чистых бензиновых фракций и с добавками (рафинатами, ШФЛУ, побочной бутенбутадиеновой фракцией) на примере пиролизного производства ЭП - 300 завода "Этилен" Томского нефтехимического комбината. Результаты расчетов с рекомендациями переданы и используются на производстве. Акты прилагаются.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И.Ю. Разработка моделирующей системы учета продуктов термического распада углеводородов производства пиролиза // Тезисы докладов межгосударственной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири. Проблемы добычи и переработки.» - Тюмень. - 1993 -с.160.
2. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю.. Расчёт материального баланса пиролиза газообразного сырья для производства ЭП - 300 на примере ШФЛУ. // Тезисы докладов 8-го отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината», - Томск. - 1994. с. 44.
3. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Моделирующая система для расчёта материального баланса процесса пиролиза углеводородов. // Тезисы докладов IV международной конференции «Методы кибернетики химико-технологических процессов». - Москва», -1994. - с. 103.
4. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Научные основы моделирования широкой фракции легких углеводородов. // Тезисы докладов II международной конференции по химии нефти, -Томск. - 1994. - с. 164.
5. Зеленко И. Ю. Разработка банка математических моделей процесса пиролиза углеводородного сырья. // Тезисы докладов региональной научно-практической конференции. Естественные науки. - Томск. -1994. с. 159.
6. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Тризна А.Г., Зеленко И. Ю. Физико-химические основы моделирования неизотермических реакторов на примере пиролиза бензинов. // Химическая промышленность 1995. №2, с. 36 - 38.
7. Сваровская Н.А., Зеленко И.Ю., Болотин А.В., Матин А.А. Научные основы построения моделей гомогенного нефтехимического процесса пиролиза углеводородов. // Научно-практическая конференция, посвященная 100-летию ТПУ. - Томск. - 1996. с 36.
8. Сваровская Н.А., Зеленко И.Ю., Болотин А.В., Матин А.А. Математическое моделирование процесса пиролиза углеводородов // Тезисы докладов 10-го отраслевого совещания "Проблемы и перспективы развития ТНХК". - Томск. - 1996. с.64.
9. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Физико-химические основы моделирования нефтехимических процессов на примере пиролиза углеводородов. //

Тезисы докладов 13 международной конференции по химическим реакторам «Химреактор -13».- Новосибирск. - 1996. Т.2. с. 110 - 113.

10. Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Построение моделей процесса пиролиза многокомпонентных углеводородных систем. // Тезисы докладов 2 Сибирского конгресса по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96). - Новосибирск. - 1996. с. 65.

11 Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Оптимизация составов углеводородного сырья пиролизного производства. // Тезисы докладов научно-практической конференции посвященной 10-летию юбилею ТомскНИПИнефть, Томск.-1996, с.202.

12. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Физико-химические вопросы построения детерминированных моделей пиролиза углеводородного сырья. Ч. 1: Аспекты формирования механизма и оценки кинетических параметров, - Томск. 1997. - 32 с. - Рукопись деп. в ВИНТИ 2 апреля 1997г., No 1059-B97.

13. Сваровская Н.А., Зеленко И.Ю., Болотин А.В. Информационно-моделирующая система как инструмент оптимальной эксплуатации промышленных установок процесса пиролиза углеводородов. // Статья в межвузовском сборнике «Научно-технические проблемы Западно-Сибирского нефтегазового комплекса». - Тюмень. - 1997. Т. 2. с. 83 – 86.

14. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Рациональное использование различного углеводородного сырья в процессе пиролиза. // Тезисы докладов III международной конференции по химии нефти. - Томск, - 1997. Т. 2. -с. 186.

15. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Зеленко И. Ю. Моделирующая система блока реакторов технологической линии высокотемпературного пиролиза. // Тезисы доклада 14 международной конференции по химическим реакторам «Химреактор-14» - Томск- 1998.Т.2.С. 110-113.

Цитируемая литература.

1. Смольянинова Н.М., Страмковская К.К., Хорошко С.И., Смольянинов С.И. Нефти, газы и газоконденсаты Томской области. - Томск: ТГУ, 1978. - 233 С.

2. Сваровская Н. А., Марасанова И.В. Физико-химические вопросы систематизации углеводородов нефтяных систем. - Препринт Томского политехнического унив-та, 1997.-46 с.

3. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Яблонский Г.С. Физико-химические

вопросы построения укрупненных моделей на примере реакций пиролиза.-
Новосибирск Препринт ИК СО АН СССР, 1984. - 60 с.