Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический Кафедра химии и химической технологии Направление подготовки 18.03.01 — Химическая технология Направленность (профиль) образовательной программы Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов

ДО	ПУСТИ	ІТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав	. кафедј	рой
		Ю.А. Гужель
~	>>	20 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Способы увеличения мог	цностеи производства м	ономеров
Исполнитель		
студент группы 918-об		Д.Д. Шелепова
	(подпись, дата)	
Руководитель		
доцент, канд. хим. наук		С.А. Лескова
	(подпись, дата)	
Консультант по безопасности		
жизнедеятельности		
доцент, канд. техн. наук		А.В. Козырь
	(подпись, дата)	
Нормоконтроль		
проф., док. хим. наук		Т.А. Родина
	(полпись, лата)	

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет Инженерно-физический Кафедра Химии и химической технологии

УТ:	ВЕРЖДАІ	Ю	
Зав	. кафедроі	Ă	
		_ Ю.А. Гуж	кель
‹ ‹	>>	20	Γ.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Шелеповой Дарьи Дмитриевны

- 1. Тема выпускной квалификационной работы: «Способы увеличения мощностей производства мономеров» утверждена Приказом от 20.04.2023 г №951-УЧ
- 2. Срок сдачи студентом законченной работы 09.06.2023 г.
- 3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: исходное сырье этановая фракция. Годовая производительность установки по этилену 650 тыс. т/год. Степень конверсии 60 %. Массовое соотношение водяной пар : сырье 0,4 : 1. Потери этилена 5 %. Годовой фонд рабочего времени 8016 часов или 334 суток в год. Литературные данные. Технологическая документация, нормативная или иная документация.
- 4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): Литературный обзор по способам увеличения мощностей производства мономеров. Характеристика сырья и готовой продукции. Описание технологической схемы пиролизной установки. Материальный баланс процесса пиролиза. Технологический расчет основного оборудования печь пиролиза, закалочно-испарительный аппарат. Материальный баланс колонны товарного этилена. Модернизация колонны товарного этилена (замена контактных устройств). Безопасность и экологичность производства.
- 5. Перечень материалов приложения: Технологическая схема установки пиролиза этановой фракции
- 6. Консультанты по выпускной квалификационной работе: Козырь А.В., канд. техн. наук, доцент; раздел «Безопасность и экологичность производства».
- 7. Дата выдачи задания 25.04.2023 г

Руководитель	выпускной	квалификационной	работы:	Лескова	Светлана	Анатольевна
доцент, канд. х	ким. наук					

Ţ	Задание принял к исполнению 2	25.04.2023 г.	

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 80 с., 12 рисунков, 22 таблицы, 85 формул, 48 источников.

МОНОМЕРЫ, НЕФТЕХИМИЯ, НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКИЕ КЛА-СТЕРЫ, ТРУБОПРОВОДЫ, УСТАНОВКА, ПИРОЛИЗ, СЫРЬЕ, СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ МОЩНОСТЕЙ, ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПИРОЛИЗА

В выпускной квалификационной работе представлены проблемы развития нефтехимических производств базовых мономеров России и альтернативный путь их решения. Рассмотрена классификация базовых мономеров и цепочки синтеза полупродуктов и продуктов технологического передела. Приведено описание крупнейших нефтехимических предприятий по производству мономеров, нефтегазохимических кластеров и трубопроводов для транспортировки готовой продукции и дальнейшей переработки. Описана характеристика процесса пиролиза углеводородного сырья. Изучены промышленные способы получения и увеличения мощностей производства мономеров, в том числе интенсификация процесса пиролиза.

Исходя из задания, при выполнении технологической части, приведена характеристика сырья, готовой продукции и побочных продуктов. Описана технологическая схема процесса пиролиза этановой фракции. Произведен технологический расчет основного оборудования процесса пиролиза, рассчитан материальный баланс процесса.

В заключительной части работы был выполнен чертеж технологической схемы установки пиролиза получения этилена.

					ВКР.191278.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разр	аб.	Шелепова Д.Д.				Лит	Лист	Листов
Пров	3.	Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	V	3	80
					,			
Н. ко	нтр.	Родина Т.А.	производства мономеро		произвооства мономеров	АмГУ	У, ИФФ, г	р. 918-об
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А.			произвоостви мономеров $A_{M}\Gamma V$, ИФФ, гр. 91			

СОДЕРЖАНИЕ

Определения, сокращения, обозначения	6
Введение	7
1 Литературный обзор	9
1.1 Состояние нефтехимической структуры в России	9
1.2 Способы увеличения мощностей производства мономеров	16
1.3 Базовые мономеры нефтехимической промышленности России	20
1.4 Характеристика процесса пиролиза	24
1.4.1 Виды пиролиза	24
1.4.2 Химизм процесса пиролиза	27
1.4.3 Аппаратурное оформление процесса	28
2 Технологическая часть	34
2.1 Характеристика сырья и вспомогательных материалов	34
2.2 Характеристика готовой и побочной продукции	35
2.3 Описание технологического процесса	39
2.4 Материальный баланс установки	42
2.5 Расчет печи пиролиза	48
2.5.1 Расчет процесса горения	48
2.5.2 Тепловая нагрузка печи, ее КПД и расход топлива	53
2.5.3 Поверхность нагрева реакционного змеевика	56
2.5.4 Время пребывания парогазовой смеси в реакционном змеевике	57
2.6 Расчет закалочно-испарительного аппарата	60
2.7 Сравнительный расчет материального баланса колонны с ситчатыми	
и клапанными контактными устройствами	67
3 Безопасность и экологичность производства	72
3.1 Основные требования безопасности при эксплуатации установки	
пиролиза	72

					BKP.191278.180	301.ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разр	аб.	Шелепова Д.Д.				Лит	Лист	Листов
Прос	3.	Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	y	4	80
Н. ка	онтр.	Родина Т.А.			производства мономеров	АмГУ	V, ИФФ, а	р. 918-об
Зав.	каф.	Гужель Ю.А.						

рафический (СПИСОК		76

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

В бакалаврской работе используются следующие термины с соответствующими определениями:

АГХК – Амурский газохимический комплекс;

АГПЗ – Амурский газоперерабатывающий завод;

НХК – нефтехимическая компания;

НК – нефтяная компания;

НИОКР – научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы;

 $\Pi \Theta$ – полиэтилен;

 $\Pi\Pi$ – полипропилен;

ПВХ – поливинилхлорид;

ПЭТ – полиэтилентерефталат;

СУГ – сжиженный углеводородный газ;

ШФЛУ – широкая фракция легких углеводородов.

L								
					ВКР.191278.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разр	аб.	Шелепова Д.Д.				Лит	Лист	Листов
Пров	3.	Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	V	6	80
					, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,			
Н. ка	онтр.	Родина Т.А.			производства мономеров — _{Ам} ГУ, ИФФ, гр. 918		р. 918-об	
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А.						_

ВВЕДЕНИЕ

Производство мономеров является важным промышленным процессом. Из мономеров реакцией полимеризации получают широкое многообразие полимеров, например, пластмассы, которые используются в авиа- и автомобилестроении, строительстве, производстве конструкционных материалов, сельском хозяйстве и медицине. Высокомолекулярные соединения лежат в основе изготовления резины, волокон, пластмасс, пленок и лакокрасочных покрытий.

Нехватка производственных мощностей мономеров является основной проблемой нефтехимической промышленности. Отечественные нефтехимические предприятия имеют устаревшие технологии по переработке, вследствие чего, не могут справиться с предельным уровнем нагрузки. Слаборазвитая инфраструктура накладывает определенные ограничения на транспортировку нефтегазохимического сырья и вывоз дополнительных его объемов на прилегающие рынки. Для решения проблемы предложен план и стратегия развития нефтехимии России, которые основаны на кластерном подходе. Все проекты осуществлены в рамках шести нефтегазохимических кластеров: Западно-Северо-Сибирском, Поволжском, Каспийском, Восточно-Сибирском, Западном и Дальневосточном. Основой каждого кластера стали крупные пиролизные мощности, вокруг которых построены производства пластиков, каучуков и предприятия по изготовлению конечных изделий из продуктов нефтегазохимии. В рамках решения предложены способы модернизации и интенсификации производств.

Целью бакалаврской работы является изучение и анализ способов увеличения мощностей производства базовых мономеров.

Исследование и расчеты были рассмотрены на примере пиролиза этановой фракции с целью получения этилена для дальнейшей переработки.

					ВКР.191278.180301.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разр	аб.	Шелепова Д.Д.				Лит	Лист	Листов
Пров		Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	V	7	80
					, ,			
Н. ко	нтр.	Родина Т.А.		производства мономеров _{АмГУ, I}		У, И ФФ , г	р. 918-об	
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А.			произвооства мономеров $A_{M}\Gamma V$, $И\Phi\Phi$, гр. 91			

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) Произвести подбор научной, научно-технической, нормативной литературы для составления литературного обзора.
 - 2) Изучить текущее состояние нефтехимических производств России.
- 3) Рассмотреть классификацию базовых мономеров и промышленные способы их получения.
- 4) Провести анализ способов увеличения мощностей производства базовых мономеров и интенсификации процесса пиролиза.
- 5) Разработать технологическую схему процесса пиролиза этановой фракции и составить материальный баланс процесса.
- 6) Произвести расчет основного оборудования процесса пиролиза этановой фракции.
- 7) На основании расчетов провести анализ влияния модернизации оборудования на выход целевых продуктов.
- 8) Рассмотреть аспекты безопасности производства пиролизной установки и окружающей среды.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Состояние нефтехимической отрасли в России

Нефтехимическая отрасль в России является одной из крупнейших и наиболее развитых отраслей промышленности [1].

В России химические производства дифференцированы на три категории: малотоннажная, среднетоннажная, крупнотоннажная химия (таблица 1) [3].

Таблица 1 – Характеристика химических производств разного масштаба

Объём производства	Единицы мощности,	Количество	Цена, руб./кг	
	тыс. тонн	продуктов, ед.		
Малотоннажная	< 10	~ 100 000	397-794	
химия	< 10	100 000	371-174	
Среднетоннажная	10-150	~ 10 000	120-397	
химия	10-130	~ 10 000	120-397	
Крупнотоннажна	> 150	100-200	40-120	
химия	/ 130	100-200	40-120	

К крупнотоннажной нефтехимической продукции относят производство пластмасс, синтетических каучуков, мономеров, сырьевых полупродуктов и продукцию основного органического синтеза. Производство полимеров в России растет за счет полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида, при этом выпуск синтетических каучуков устойчивой динамики не показывает, находясь в зависимости от спроса на мировом рынке, цен на сырье и его доступности [2].

Среднетоннажная химия представлена производством полиамидов, синтетических спиртов, эпоксидных смол и малеинового ангидрида.

Малотоннажная химия включает производство пигментов, катализаторов, ПАВ, антиоксидантов.

Российская Федерация входит в число ведущих стран по добыче нефти и газа, обладая значительными запасами углеводородов.

					ВКР.191278.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разр	аб.	Шелепова Д.Д.			Лит Л		Лист	Листов	
Пров	3.	Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	V	9	80	
					,				
Н. контр.		Родина Т.А.			производства мономеров	АмГУ, ИФФ, гр. 918-об			
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А.							

Отечественная модель развития нефтегазохимической промышленности является экспортно-сырьевой [4].

Преимуществом экспортно-сырьевой модели является техническое повышение уровня оснащения производственного предприятия добывающих и металлургических отраслей.

Негативными сторонами экспортно-сырьевой модели являются неспособность долгосрочной конкуренции ввиду отсутствия отечественных технологий по переработке и экономического развития.

Сегодня российский нефтегазохимический комплекс производит продукцию с невысокой добавленной стоимостью. Для осуществления стратегического рывка необходимо пересмотреть сложившуюся экспортно-сырьевую модель экономики и перейти на альтернативную (инновационную), где основным приоритетом станет глубокая и комплексная переработка углеводородного сырья по технологической цепочке от нефти и газа до выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью (рисунок 1) [4].

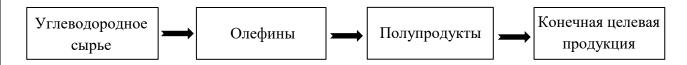


Рисунок 1 – Цепочка технологических переделов

Следует отметить, каждый последующий технологический передел в нефте- и газохимической отрасли кратно увеличивает выручку, получаемую от переработки 1 тонны исходного сырья, что позволяет увеличить доход от реализации в 10 раз.

На текущее состояние нефтегазохимии Российской Федерации сформировался ряд особенностей:

- 1) Устаревшие производственные технологии и высокий износ основных фондов оборудования.
- 2) Предельная загрузка производственных мощностей. Существующие установки производства мономеров загружены более чем на 85 %, что с уче-

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		10

том естественных инфраструктурных ограничений и разовых остановок/ремонтов заводов составляет практически максимум.

3) Невозможность увеличения производств многих видов нефтехимической продукции из-за недостатка базовых мономеров на не интегрированных пиролизом площадках [1].

Суммарная мощность всех российских пиролизных установок по этилену сегодня составляет более 3 млн. т в год (менее 2 % от мировой) [2].

Пиролизу подвергают этан, пропан, или их смесь, н-бутан, пропанбутановую смесь, газообразное или жидкое углеводородное сырье, ШФЛУ, нафту, газойль. Пиролиз углеводородного сырья является базовым нефтехимическим процессом, в результате которого получают базовые полупродукты. К ним относятся олефины (этилен, пропилен), бутадиен, изопрен, ароматические углеводороды и прочие продукты. Состав продуктов пиролиза зависит от исходного сырья — чем оно легче, тем больше легких продуктов можно получить на выходе [1].

На рисунках 2, 3 представлено суммарное количество перерабатываемого нефтегазохимического сырья на крупнейших предприятиях России [3].

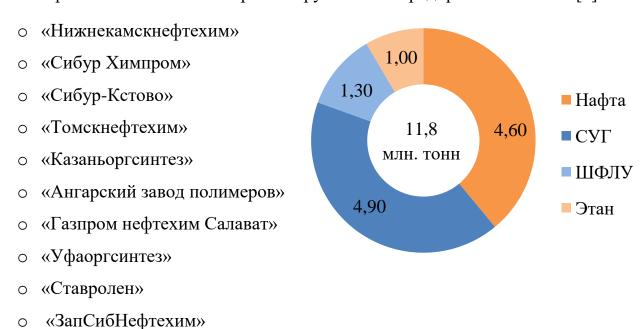


Рисунок 2 — Суммарное количество перерабатываемого нефтегазохимического сырья (по этилену)

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		11



Рисунок 3 — Суммарное количество перерабатываемого нефтегазохимического сырья (по пропилену)

Дефицит мощностей по производству базовых мономеров является барьером для дальнейшего производства полимеров, осуществления политики импортозамещения и увеличения экспорта продукции с высокой добавленной стоимостью. Получение достаточного объема этилена определяет возможности крупнотоннажного производства нефтехимической промышленности.

Дальнейшее развитие производства пластмасс и каучуков обусловлено необходимостью развития производства базовых мономеров (этилена, пропилена, бутадиена, бензола), что требует строительства установок пиролиза (таблица 2) [5].

Таблица 2 – Реализуемые проекты пиролизных комплексов

«Уфаоргсинтез»

Комплекс	Компания	Мощность по этилену, млн. т/г	Год запуска	Сырье
«Нижнекамскнефтехим»	«ТАИФ»	0,6	2022 (1 этап) 2025+ (2 этап)	Нафта/ШФЛУ
«Иркутский завод полимеров»	ИНК	0,6	2023	Этан/СУГ
Амурский ГХК	«СИБУР»	1,5	2024+	Этан/СУГ

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
					DIM .1912/0.100301.113	10
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		12

Реализуемые проекты пиролизных комплексов осуществляются на базе нефтегазохимических кластеров, которые позволят увеличить объемы выпускаемой продукции, сократить затраты для сырья и готовой продукции, снизить затраты на полимерную продукцию за счет увеличения мощностей производства до мирового уровня.

Принадлежность к кластеру определяется критериями:

- а) производства должны быть относительно расположены друг к другу;
- б) иметь единые инфраструктуры;
- в) иметь одинаковые источники сырья и рынки сбыта продукции;
- г) взаимодействовать с отраслевыми компаниями и организациями НИОКР [2].

План развития нефтегазохимии России на период до 2030 года [1] предусматривает строительство шести нефтегазохимических производственных кластеров. Они будут сосредоточены в Западной Сибири, Поволжье, Каспийском регионе, Восточной Сибири, на Северо-Западе и Дальнем Востоке.

1) Западно-Сибирский нефтегазохимический кластер

Будет направлен на переработку местного сырья из попутного газа и нестабильного газового конденсата месторождений Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономных округов: ШФЛУ, нафты, этана, СУГ с получением полиэтилена, полипропилена, бутадиена. Предполагается расширение действующих и строительство новых газоперерабатывающих заводов в Тюменской области, строительство нового трубопровода для широких фракций легких углеводородов «Южный Балык-Тобольск» [6].

2) Поволжский нефтегазохимический кластер

Является крупнейшим нефтегазохимическим комплексом в России и включает в себя производства в Татарстане, Башкирии, Нижегородской и Самарской областях. В качестве сырья будут использоваться нафта с нефтеперерабатывающих заводов Татарстана и Башкирии, этан, получаемый при переработке природного газа, получаемого из Республики Казахстан, а также СУГ с

						Лист
					<i>ВКР.191278.180301.П</i> 3	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		13

газоперерабатывающих заводов Западной Сибири с получением полистирола (ПС), поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилентерефталата (ПЭТ).

3) Каспийский нефтегазохимический кластер

Будет включать газохимический комплекс, который планируется разместить в Ставропольском крае (инициатор проекта — НК «Лукойл»). В рамках комплекса планируется строительство пиролизной установки мощностью 600 тыс. тонн этилена в год и полимеризационных мощностей по производству около 600 тыс. тонн полиэтилена и 200 тыс. тонн полипропилена в год [6].

- 4) Восточно-Сибирский нефтегазохимический кластерКластер расположен на юге Красноярского края и в Иркутской области.Основные проекты:
- а) расширение пиролизных мощностей Ангарского завода полимеров, принадлежащего компании НК «Роснефть», до 450 тыс. т в год по этилену и строительство новых производств полиэтилена и полипропилена мощностью 350 и 250 тыс. т в год ,соответственно, на базе сырья Ангарского НПЗ;
- б) строительство нового нефтегазохимического комплекса в Саянске в связке с двумя новыми ГПЗ («Газпром» и «СИБУР»). Мощность пиролиза по этилену составит около 600 тыс. т, по пропилену около 200 тыс. т;
 - в) строительство Красноярского ГХК (ОАО «Газпром»).
 - 5) Северо-Западный нефтегазохимический кластер

Формирование кластера планировалось на базе нефтегазохимических комплексов на Балтике, расположение завода на побережье указывает ориентацию сырьевых потоков на экспортный рынок Евросоюза.

6) Дальневосточный нефтегазохимический кластер

Располагается в Приморье и Амурской области. В качестве сырья используется сырьевая база месторождений Якутии (Чаяндинское) и Восточной Сибири (Ковыктинское). Кластер будет производить полимеры в гранулах (ПЭ и ПП) [6].

Принадлежность к кластеру определяется критериями:

а) производства должны быть относительно расположены друг к другу;

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		14

- б) иметь единые инфраструктуры;
- в) иметь одинаковые источники сырья и рынки сбыта продукции;
- г) взаимодействовать с отраслевыми компаниями и организациями НИОКР [2].

Для экспорта сырья между предприятиями кластера и продукции потребителям применяют трубопроводы. Транспортировка этилена и пропилена осуществляется по магистральным трубопроводам. Перевозка в сжиженном состоянии по железной дороге или в цистернах нецелесообразна с экономической и технической точки зрения. Опыт эксплуатации трубопровода для перекачки сжиженных газов показал, что метод обходится вдвое дешевле перевозки газа по железной дороге, при этом не требуются операции по сливу и наливу цистерн [7].

Поставки этилена ключевым потребителям осуществляются по «этиленовому кольцу» — этиленопроводу Салават-Стерлитамак-Уфа-Нижнекамск-Казань и Ангарск-Саянск (рисунок 4). Потребителями этилена производства ООО «Газпром нефтехим Салават» и ПАО «Нижнекамскнефтехим» являются ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак, производство ПВХ), ПАО «Казаньоргсинтез» (ПЭ) [7].



Рисунок 4 – «Этиленовое кольцо»

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	1.5
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		15

Первым звеном производственной цепочки является нефтяное и газовое сырье для производства этилена. Предприятия ПАО «Газпром», ПАО НК «Роснефть», ПАО «СИБУР» обладают собственным сырьем. У крупнейшего производителя полиэтилена — ПАО «Казаньоргсинтез» — сырьевая проблема стоит остро, сырьем для производства этилена на предприятии является этан, поставляемый «Газпромом». «Казаньоргсинтез» неоднократно сталкивался с дефицитом этана, и для загрузки полиэтиленовых мощностей вынужден прибегать к закупкам этилена на ООО «Газпром Нефтехим Салавате» и ПАО «Нижнекамскнефтехиме».

Для осуществления транспортировки сырья (пропилен, этилен) «Сибур-Кстово» для «Сибур-Нефтехим» используется трубопровод Кстово-Дзержинск. Пропилен применяют для получения акриловой кислоты и эфиров, этилен – для производства окиси этилена и гликолей [8].

1.2 Способы увеличения мощностей производства мономеров

Увеличение мощностей производства мономеров может быть достигнуто различными способами и их комбинациями:

1) Расширение производственных мощностей существующих заводов, которое может быть достигнуто путем модернизации или замены оборудования [9].

На производстве ЭП-300 завода «Мономер» ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» успешно проведен монтаж оборудования печи пиролиза, что позволило повысить селективность процесса пиролиза и увеличить выход этилена с 300 до 440 тыс. тонн в год [10].

В декабре 2014 года СИБУР завершил реконструкцию установки пиролиза на площадке в Кстово, в результате которой ее мощность выросла с 300 тыс. тонн до 360 тыс. тонн этилена и 170 тыс. тонн пропилена в год. Был проведен капитальный ремонт шести газовых печей пиролиза [11].

2) Строительство новых заводов

					DIAD 1010-0 100001 FD	Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		16

Новые заводы могут быть построены на основе инновационных технологий, что позволит увеличить производительность и снизить затраты на производство.

Примером рассматриваемого варианта развития служат два строящихся предприятия в Амурской области — Амурский газоперерабатывающий завод и Амурский газохимический комплекс, заказчиками которых являются компании «Газпром» и «СИБУР», соответственно. Амурский ГПЗ станет вторым по объемам переработки газа (проектная мощность завода 42 млрд. м³ газа в год) после Prudhoe Bay Unit Central Gas Facility (США) (проектная мощность завода 87 млрд. м³ газа в год) газоперерабатывающим предприятием и первым по объему выпуска гелия (60 млн. м³ в год). В настоящий момент в России действует только один производитель гелия — Оренбургский гелиевый завод (8,8 млн. м³ в год) На АГХК планируется реализация этилена с АГПЗ с целью производства гранулированного полиэтилена [12].

На предприятии ПАО «Нижнекамскнефтехим» в 2021 г. запущено строительство этиленового комплекса ЭП-600 на производственной площадке Нижнекамск-нефтехим, который позволит производить до 600 тыс. тонн этилена в год [13].

3) Развитие логистической инфраструктуры

Развитие логистической инфраструктуры позволит увеличить объемы поставок сырья и готовой продукции. Для этого может быть расширено сетевое взаимодействие, увеличено количество и качество транспортных маршрутов, а также повышено качество транспортного обслуживания [14].

Создание нефтегазохимических кластеров и ввод в эксплуатацию новых трубопроводов позволит сократить затраты сырья и готовой продукции за счет увеличения мощностей производства до мирового уровня. Примером является строительство газопровода «Сила Сибири-3» в Китай по дальневосточному маршруту [15].

4) Использование новых источников сырья

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм	. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		17

В связи с увеличением производства моторных топлив из нефтяного сырья, актуальной задачей является поиск новых видов сырья для производства мономеров. Выходом, в частности для производства этилена, может стать использование в качестве сырья этанола. Промышленный процесс каталитической дегидратации этанола с получением этилена мощностью 450 тыс. тонн в год реализован Американской компанией Halcon и 200 тыс. тонн в год Бразильской национальной компанией Braskem. С экологической точки зрения процесс представляется перспективным [16].

5) Интенсификация процесса пиролиза

Интенсификация позволяет повысить общую производительность процесса до максимума путем более полного и рационального использования технических, материальных и трудовых ресурсов. Ниже представлены некоторые варианты интенсификации процесса пиролиза.

а) совмещенная рециркуляция непрореагировавших продуктов (этана и пропана)

Газ, образующийся при пиролизе бензина, содержит этан и пропан – сырье для производства этилена и пропилена.

В целях интенсификации процесса получения целевых продуктов, этан и пропан до поступления в химико-технологический комплекс направляют обратно в печь для повторной переработки.

В качестве интенсификации процесса рассмотрен вариант с совмещенной рециркуляцией одновременно обоих непрореагировавших продуктов (этана и пропана) (рисунок 5).

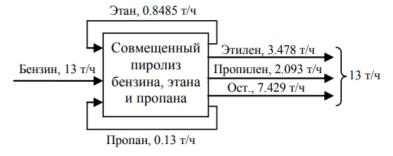


Рисунок 5 – Совмещенный процесс пиролиза бензина, этана и пропана

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		18

Смешивая с исходным бензином этан и пропан, можно исключить необходимость строительства специальных печей, сократив расходы на капитальное строительство. Кроме того, при проведении совмещенного процесса пиролиза за счет дегидрирования этана и пропана образуется дополнительное количество водорода, уменьшающее выход ацетиленовых углеводородов, которые являются нежелательными продуктами [17].

б) замена или добавление водорода в водяной пар

При замене части водяного пара, используемого в качестве разбавителя смеси пропана и пентена-1, на водород при реакциях присоединения атома водорода к π -связи алкенов C_4 и выше снижается удельный расход тепловой энергии на производство этилена и сумму этилена и пропилена. При замене водяного пара на водород обеспечивается большая селективность процесса по этилену, тем самым увеличивает выход этилена на 15 %. В результате затраты на производство этилена существенно снижаются [18].

в) использование сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона для активации воды;

Водяной пар, полученный из воды, подвергнутой воздействию электромагнитного поля сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона, при пиролизе углеводородного сырья позволяет регулировать выход целевых продуктов.

Воду предварительно подготавливают путем ввода неорганических соединений в виде солей или оксидов металлов. Введенные в воду ионы солей или металлов покрываются гидратными оболочками, которые препятствуют ассоциации примесей. При воздействии на подготовленную воду электромагнитного поля СВЧ диапазона происходит срыв гидратных оболочек с ионов примесей и формирование центров роста неорганических структур. Затем вода направляется в перегреватель и поступает в пиролизную печь. Поток углеводородов и пара проходит печь, начинаются процессы формирования частиц. Формирование частиц происходит за короткое время, поэтому полученные частицы являются химически активными [19].

L							
Į						DISD 101070 100001 F/0	Лист
						ВКР.191278.180301.ПЗ	
	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		19

Таким образом, на процесс деструкции углеводородов начинают воздействовать активные частицы, выступающие в качестве катализатора, что приводит к более глубокой переработке сырья и увеличению выхода целевых продуктов [19].

1.3 Базовые мономеры нефтехимической промышленности России

Нефтехимическая промышленность России является одной из крупнейших в мире и производит широкий спектр мономеров, используемых для полимерных материалов. Базовыми крупнотоннажными мономерами являются этилен, пропилен, стирол, винилхлорид и п-ксилол и др.

1) Этилен

Этилен относится к классу олефинов, имеет молекулярную формулу $CH_2=CH_2$. Используется в промышленности как сырье для производства полимерных материалов и химических реагентов (этиленоксид, этаноламин) [20].

Технологические цепочки синтеза на основе этилена:

а) Этилен \rightarrow полиэтилен низкого давления (ПЭНД);

Этилен \rightarrow полиэтилен высокого давления (ПЭВД);

Этилен \rightarrow линейный полиэтилен (ЛПЭ).

б) Этилен \to альфа-олефины \to со-мономеры для полиэтилена низкого давления (ПЭНД);

Этилен \rightarrow альфа-олефины \rightarrow линейный полиэтилен (ЛПЭ);

Этилен \rightarrow альфа-олефины \rightarrow поверхностно-активные вещества (ПАВ);

Этилен \rightarrow альфа-олефины \rightarrow пластификаторы.

в) Этилен \to окись этилена и гликоли \to полиэфиры \to волокна;

Этилен ightarrow окись этилена и гликоли ightarrow полиэфиры ightarrow антифризы.

- г) Этилен \rightarrow дихлорэтан \rightarrow винилхлорид \rightarrow поливинилхлорид.
- д) Этилен \rightarrow этилбензол \rightarrow стирол \rightarrow полистирол, каучуки, смолы;

Этилен \rightarrow этилбензол \rightarrow стирол \rightarrow каучуки;

Этилен \rightarrow этилбензол \rightarrow стирол \rightarrow смолы.

е) Этилен \rightarrow винилацетат \rightarrow поливинилацетат (ПВА);

Этилен \rightarrow винилацетат \rightarrow этиленвинилацетат (ЭВА);

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		20

Этилен \rightarrow винилацетат \rightarrow адгезивы;

Этилен \rightarrow винилацетат \rightarrow текстиль.

ж) Этилен → этилен-пропиленовые каучуки, спирты;

Этилен \rightarrow спирты [7].

Промышленные способы получения этилена:

- а) пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов. Процесс протекает при температуре 750-870 °C в трубчатой печи с выделением этиленсодержащей фракции. Для получения наибольшего выхода этилена в качестве сырья используется этан [21].
- б) дегидрирование этана. Процесс протекает при нагревании до 500 °C в присутствии катализатора. Этан получают из нефтяных и природных газов [21].

ООО «Газпром нефтехим Салават» совместно с Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН, г. Москва), основным направлением исследований является нефтепереработка, ведет разработку технологии окислительного дегидрирования этана. Ожидается, что новый процесс станет полноценной альтернативой термическому пиролизу [22].

в) дегидратация биоэтанола. Процесс осуществляется в жидкой или газовой фазе в присутствии кислотных катализаторов. Выход этилена составляет примерно 90 % при фактическом отсутствии примесей. Рассматриваемый метод используется за рубежом, в России не применяется [18].

2) Пропилен

Пропилен используется в качестве сырья для производства пластмасс, растворителей, масел, присадок и моющих средств, имеет молекулярную формулу CH_3 –CH= CH_2 [23].

Технологические цепочки синтеза на основе пропилена:

- а) Пропилен \rightarrow полимеры пропилена;
- б) Пропилен \to кумол \to фенол/ацетон \to бисфенол A и фенолоформальдегидные смолы;
 - в) Пропилен \rightarrow акролеин \rightarrow акриловая кислота \rightarrow эфиры;

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		21

Пропилен \rightarrow акролеин \rightarrow акриловая кислота \rightarrow лакокрасочные материалы (ЛКМ);

Пропилен \rightarrow акролеин \rightarrow акриловая кислота \rightarrow волокна;

Пропилен \rightarrow акролеин \rightarrow акриловая кислота \rightarrow каучуки.

- г) Пропилен \rightarrow окись пропилена \rightarrow гликоли \rightarrow антифризы;
- д) Пропилен \rightarrow хлористый аллил \rightarrow эпихлоргидрин \rightarrow эпоксидные смолы;
 - е) Пропилен → этилен-пропиленовые каучуки;

Пропилен \rightarrow акрилонитрил;

Пропилен \rightarrow изопропанол;

Пропилен \rightarrow бутанол;

Пропилен \rightarrow изобутанол;

Пропилен \rightarrow глицерин [7].

Промышленные способы производства пропилена:

а) дегидрирование пропана. Преимуществом процесса является возможность получения конечного продукта практически при отсутствии побочных веществ, процесс протекает при температуре 873 °C [24].

ООО «ЗапСибНефтехим» применяет технологии по дегидрированию пропана в пропилен, завершен первый этап модернизации процесса, цель которой увеличить мощность производства более чем на 4 % [25].

б) пиролиз углеводородного сырья. Протекает при температуре 750-760 °C. В ходе проведения процесса источником пропилена в газе пиролиза служит пропан-пропиленовая фракция. В качестве сырья используют ШФЛУ и легкие бензиновые фракции [24].

3) Стирол

Используется в качестве сырья для производства пластмасс, резиновых изделий, лакокрасочных материалов, пенопласта, имеет молекулярную формулу C_6H_5 — $CH=CH_2$ [27].

Технологические цепочки синтеза на основе стирола:

а) Стирол \rightarrow полистирол;

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		22

- б) Стирол → AБС-пластики (акрилонитрилбутадиенстирол);
- в) Стирол \rightarrow каучуки
- г) Стирол \to полиэфиры [7].

Промышленные способы получения стирола:

- а) дегидрирование этилбензола. Процесс является основным для получения стирола и протекает на железооксидном катализаторе в газовой фазе при температуре 580-630 °C [28].
- б) дегидратация метилфенилкарбинола (МФК, альфа-метилбензиловый спирт). Является вторым способом производства стирола, протекает при температуре 180-280 °C в присутствии диоксида титана [28].

В России действуют пять предприятий по производству стирола: ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск), ООО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават), АО «СИБУР-Химпром» (г. Пермь), ООО «Пластик» (г. Колпино, СПб), ОАО «Ангарский завод полимеров» (г. Ангарск) [29].

4) Винилхлорид

Представляет простейшее хлорпроизводное этилена, имеет молекулярную формулу CH_2 =CH-Cl. Применяют для производства ПВХ, который используют в строительстве, автомобильной промышленности и медицине. Винилхлорид получают методом окислительного хлорирования этилена в присутствии катализатора. Процесс осуществляется в жидкой и газообразной фазе [31].

Технологические цепочки синтеза на основе винилхлорида:

а) Винилхлорид \rightarrow поливинилхлорид [7].

В России существуют несколько заводов-производителей винилхлорида и используют его для получения поливинилхлорида: АО «Башкирская содовая компания» (г. Стерлитамак), АО «Каустик» (г. Волгоград), АО «Саянскхимпласт» (г. Саянск, Иркутская область) [29].

5) п-Ксилол

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		23

кислоты, которая используется совместно с этиленгликолем для получения полиэтилентерефталата (ПЭТ). ПЭТ является основой для изготовления пленок, упаковок и конструкционных элементов для строительства [7].

Технологические цепочки синтеза на основе п-ксилола:

а) п-Ксилол \to терефталевая кислота \to полиэтилентерефталат (ПЭТ) [7].

ПАО АНК «Башнефть-Уфанефтехим» — единственный производитель п-ксилола в стране. «Башнефть» в период до 2036 года включительно будет ежегодно поставлять заводу ОАО «ПОЛИЭФ» не менее 120 тыс. тонн п-ксилола. В настоящее время ОАО «ПОЛИЭФ» (Башкортостан, г. Благовещенск) является единственным предприятием на территории России, которое производит терефталевую кислоту. Терефталевая кислота направляется на переработку в АО «Экопэт» (г. Калининград) для получения ПЭТ [31].

1.4 Характеристика процесса пиролиза

Пиролиз — термический процесс расщепления углеводородного сырья, протекающий при температуре 700-1000 °С и давлении, близком к атмосферному, с целью получения углеводородного газа с высоким содержанием непредельных углеводородов [32].

Пиролиз газов (природный и попутный) и нефтепродуктов (бензиновая и газойлевая фракции) являются основным источником низших олефинов (этилена, пропилена), бутилена, дивинила, бензола и других продуктов [33].

1.4.1 Виды пиролиза

Существует несколько видов пиролиза:



1) Сухой пиролиз – процесс термического разложения углеводородного сырья без доступа кислорода [34].

Процесс протекает по трем основным температурным режимам:

а) низкотемпературный режим

Процесс протекает при температуре 450-550 °C. Происходит получение первичных смол и переработка нетоварного каучука в мономеры, которые используют для вторичной переработки в каучук. Твердый остаток используют как бытовое и энергетическое топливо.

б) среднетемпературный режим

Процесс протекает при температуре 800 °C, характеризуется выходом большого количества газа с меньшим количеством жидкого остатка и кокса, меньшей теплотой сгорания.

в) высокотемпературный режим

Высокотемпературный пиролиз ведут при температуре 1050 °C, характеризуется минимальным выходом жидких и твердых остатков, высоким выделением газа с низкой теплотворной способностью [33].

2) Окислительный пиролиз – процесс, протекающий при температуре от 600 °C до 900 °C, направленный на разложение отходов, которые не подходят для сжигания или газификации (жидкий остаток с высокой вязкостью, осадок, содержащий много золы, пластмассы), путем частичного сжигания или воздействия горячих дымовых газов [33].

3) Быстрый пиролиз

Быстрый пиролиз – процесс, при котором сырье нагревается за 0,5 с. до температуры 700 °С в отсутствие воздуха. Преимуществами процесса являются замкнутый и непрерывный процесс, минимальная энергоемкость. Кроме того, при быстром пиролизе выделяются чистые конечные продукты, поскольку не происходит процесс осмоления [33].

4) Медленный пиролиз

					DIAD 1010-0 100001 T/D	Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	25
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		25

Медленный пиролиз протекает при температуре 500-700 °C с длительным временем пребывания в зоне реакции сырья — от 1-2 до 24 часов. Недостаток процесса — образование кокса [34].

5) Каталитический пиролиз

При разработке каталитического пиролиза исследовано влияние гомо- и гетерогенных катализаторов на селективность процесса и выход конечного продукта.

а) гомокаталитический пиролиз

В качестве гомогенных инициаторов реакций пиролиза применяются вещества, выделяющие водород при нагревании (пероксиды). Применение инициаторов позволяет ускорить первичные реакции при более мягких условиях, в сравнении с термическим пиролизом, увеличить выход этилена и селективность процесса по этилену. Недостатком пиролиза с пероксидами является значительный расход дорогостоящих веществ, а пиролиз в присутствии инициаторов галогеноводородов сопровождается коррозией оборудования изза агрессивности, что может создать технические трудности [34].

б) гетерокаталитический пиролиз

В условиях процесса достигается повышенная селективность процесса по олефинам, чем при термическом пиролизе. В качестве активных компонентов катализаторов применяют соединения: оксиды металлов переменой валентности (ванадия, индия, марганца, железа, хрома, молибдена и др.), оксиды и алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов (кальция и магния) и редкоземельных элементов, кристаллические или аморфные алюмосиликаты [33].

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять требованиям:

- высокая активность;
- большая селективность в отношении целевой реакции;
- высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- стабильность свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации;

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		26

- простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- оптимальные форма и геометрические размеры, обусловливающие гидродинамические характеристики реактора;
 - небольшие экономические затраты на производство.
 - 6) Термоконтактный пиролиз

Позволяет перерабатывать практически любые виды сырья и получать до 25 % этилена из широких нефтяных фракций. Для осуществления термоконтактного пиролиза используют твёрдые, жидкие и газообразные хладагенты. Способом подвода тепла является контакт через стенку (как в трубчатых печах) либо прямое взаимодействие расплава со средой [33].

7) Гидропиролиз

Процесс заключается в добавлении водорода к нефтяной фракции. Водород ускоряет первичные реакции процесса и значительно сокращает степень коксообразования [33].

1.4.2 Химизм процесса пиролиза

Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно разделить на два типа реакции: первичные и вторичные [36].

Первичные реакции включают разложение нафтеновых и парафиновых углеводородов, что приводит к образованию углеводородов с более низкой молекулярной массой. Первичные реакции являются основными.

Вторичные реакции происходят на последних стадиях пиролиза и уменьшают общую массу продукта. Вторичные реакции приводят к образованию ароматических углеводородов и твердых соединений углерода, известного как кокс. Ароматические углеводороды образуются в результате реакций конденсации или поликонденсации термостойких ароматических углеводородов. Протекание вторичных реакций нежелательно [38].

Классификация на первичные и вторичные реакции является условной. Добавление пара к сырью для пиролиза может снизить скорость вторичных

					ВКР.191278.180301.ПЗ	Лист
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		27

реакций. Положительным аспектом применения пара является снижение парциального давления и уменьшение экономически затрат. Пар предотвращает образование кокса. Недостатками применения пара являются повышенная металлоемкость оборудования из-за сложности изготовления печи и системы разделения продуктов, затраты энергии, связанные с нагревом до очень высоких температур [36].

Механизм целевых реакций пиролиза

Пиролиз протекает по свободно-радикальному механизму и включает три основные стадии: инициирование, продолжение и обрыв цепи [38].

1) Инициирование осуществляется за счет мономолекулярного расщепления наиболее слабой связи -С-С- с образованием двух радикалов.

$$C_{12}H_{26} \rightarrow C_2H_5 \cdot + C_{10}H_{21} \cdot$$

2) Продолжение цепи включает чередующиеся акты отрыва небольшими радикалами атома водорода от молекулы исходного углеводорода с образованием насыщенного углеводорода и радикала большой молекулярной массы.

$$C_{12}H_{26} + C_2H_5 \bullet \rightarrow C_6H_6 + C_{12}H_{25} \bullet$$

3) Обрыв цепи происходит путем гибели радикалов за счет рекомбинации или диспропорционирования.

$$\mathbf{H} \bullet + \mathbf{H} \bullet \to \mathbf{H}_2$$
 $\mathbf{CH}_3 \bullet + \mathbf{CH}_3 \bullet \to \mathbf{C}_2\mathbf{H}_6$
 $\mathbf{CH}_3 \bullet + \mathbf{C}_2\mathbf{H}_5 \bullet \to \mathbf{C}_3\mathbf{H}_8$ или $\mathbf{CH}_4 + \mathbf{C}_2\mathbf{H}_4$ [38].

1.4.3 Аппаратурное оформление процесса

Установка пиролиза состоит из реакторного (печного) блока, секции выделения пирогаза и разделения смолы, секции компримирования, очистки и осушки пиролиза и секции газоразделения [38].

Реакторный (печной) блок

В настоящее время в промышленности используется несколько разновидностей установок пиролиза, основным элементом которых является реактор (печь) (рисунок 6) [39].

						Лист			
					ВКР.191278.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		28			



Рисунок 6 – Печь пиролиза углеводородного сырья

Реактор состоит из двух частей: первая — радиантная печь, вторая — конвекционный реактор. В первой части находится трубчатый реактор, который нагревается за счет тепла, выделяемого при сгорании топливных газов. Радиантная печь нагревается теплом от футеровки радиантной секции. Конвекционная секция отвечает за фазу предварительного нагрева пара и сырья до температуры пиролиза. Для контроля температуры в обеих секциях печи, на выходе из печи установлен вентилятор с регулятором, который контролирует подачу дымовых газов. В конвекционной секции происходит теплообмен между нагретым газом и газом горения. Газы подаются из радиантной секции в конвекционную. Питательная вода нагревается в конвекционной секции и используется для охлаждения продуктов пиролиза [39].

Для обеспечения высокой степени конверсии и подавления вторичных реакций пирогаз после змеевиков отправляется на стадию закалки, для резкого охлаждения до 350-370 °C за счет испарения воды с получением пара. Пар используют для привода турбин компрессоров, либо в качестве пара разбавления [40].

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		29

Конструкция закалочно-испарительных аппаратов должна обеспечивать минимальное время пребывания пирогаза от выхода из змеевика до момента достижения температуры прекращения вторичных реакций; минимальный перепад давления, что способствует повышению селективности пиролиза; температуру стенки охлаждающей поверхности, превышающую температуру конденсации тяжелых продуктов пиролиза.

Большая часть закалочно-испарительные аппаратов выполнена в виде теплообменников типа «труба в трубе». Однако у такой конструкции есть существенный недостаток — наличие коллектора, в котором с большой вероятностью могут откладываться отложения кокса. Одним из современных решений конструкций являются линейные закалочно-испарительные аппараты, которые располагаются над основными змеевиками печи (рисунок 7). На каждый змеевик приходится один ЗИА, благодаря чему отпадает необходимость в переходном коллекторе. При расположении паросборника над ЗИА обеспечивается естественная циркуляция питательной воды [41].



Рисунок 7 – Закалочно-испарительный аппарат

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		30

После ЗИА пирогаз отправляется на компримирование и блок газофракционирования.

Секция выделения пирогаза и разделения смолы

Основным аппаратом является колонна первичного фракционирования (рисунок 8).



Рисунок 8 – Колонна первичного фракционирования

Газ подается снизу аппарата, навстречу ему движется орошающее колонну котельное масло. Суть процесса заключается в постепенном охлаждении пирогаза и конденсации наиболее тяжелых его компонентов — тяжелой смолы пиролиза. В колонне удается очистить пирогаз от кокса, частицы которого увлекаются котельным маслом [38].

Далее частично облегченный и охлажденный до температуры примерно $100\,^{\circ}$ С пирогаз следует на колонну водной отмывки. В колонне происходит конденсация водяного пара, содержащегося в пирогазе, и частичное очищение от углеводородов тяжелее C_5 – пироконденсата. С верха колонны водной отмывки поступает облегченный пирогаз, который содержит этилен, пропилен, этан, пропан, водород, метан, углекислый газ,бутаны, бутадиен, бутилены,

L						DICD 101270 100201 170	Лист
						ВКР.191278.180301.ПЗ	
l	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		31

амины и меркаптаны. Этот поток считается основным и содержит важнейшие компоненты – олефины.

Секция компримирования, очистки и осушки пирогаза

Суть операции заключается в ступенчатом повышении давления пирогаза с помощью компрессоров (рисунок 9). Турбины компрессоров приводятся в движение паром высокого давления, получаемым на ЗИА после печей пиролиза.

Перед последней ступенью компримирования пирогаз проходит очистку от аминов и серосодержащих соединений. Очистка происходит в аппарате колонного типа [39].



Рисунок 9 – Цех компримирования

После последней ступени компримирования пирогаз идет на финальную осушку от остатков воды. Осушка осуществляется в колонных аппаратах (рисунок 10), заполненных адсорбирующим материалом. Колонна осушения дублируется, поскольку адсорбент требует регенерации. На узле осушения пирогаза одна колонна работает, а вторая находится на регенерации [38].

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		32



Рисунок 10 – Адсорберы осушения пирогаза

Секция газоразделения

После осушки пирогаз состоит из четырех фракций, температура кипения которых различается, что позволяет эффективно разделить их с помощью ректификации.

На нефтехимическом заводе колонны цеха газоразделения смонтированы одна за другой в линию, чтобы минимизировать транспортировку потоков от одной ступени фракционирования до другой. Кроме ректификационных колонн цех газоразделения оборудован теплообменниками, насосами, колоннами дополнительной очистки, задача которых максимально повысить эффективность разделения пирогаза на компоненты и обеспечить максимальную чистоту и выход целевых продуктов [38].

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		33

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и вспомогательных материалов

В работе рассматривается установка пиролиза для получения этилена предприятия ПАО «Казаньоргсинтез». Сырьем является этановая фракция с Оренбургского гелиевого завода ПАО «Газпрома» (г. Оренбург) и Миннибаевского ГПЗ «Татнефти» (республика Татарстан) марки «А» (таблица 3) [42].

Таблица 3 – Характеристика сырья

Компонент	М, г/моль	%, масс.
CH ₄	16	1,300
C_2H_4	28	0,100
C_2H_6	30	96,580
C_3H_8	44	2,000
CO_2	44	0,018
H_2S	34	0,002
Итого		100,000

Вспомогательные материалы

1) Питательная вода. Качество питательной воды, подаваемой в закалочно-испарительный аппарат, должно удовлетворять нормам, указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Нормы для питательной воды

Параметры	Значение
Значение рН при 25 °C	8,5-9,5
Жесткость, мг-экв/л	10,0
Содержание растворенного кислорода, мкг/кг, не более	30,0
Содержание соединений железа, мкг/кг	100,0

2) Диметилдисульфид. Является добавкой к сырью с целью уменьшения отложения кокса в змеевиках печи. Характеристики приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристика диметилдисульфида

Характеристика	Значение
1	2
Запах, цвет	Бледно-желтая жидкость с характерным
	неприятным запахом

					ВКР.191278.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разр	аб.	Шелепова Д.Д.				Лит	Лист	Листов	
Пров	3.	Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	V	34	80	
					,				
Н. контр.		Родина Т.А.			производства мономеров	АмГУ, ИФФ, гр. 918-об			
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А							

Продолжение таблицы 5

1	2
Предел воспламенения, % объемных	1,10-16,10
Содержание метилмеркаптана, % весовых	1,00
Удельный вес, кг/м ³	1,06
Температура вспышки °С	16,00
Содержание серы, %	68,00
Концентрация, % весовых	96,00
Температура кипения, °С	109,00
Содержание воды, ррт, не более	600,00

2.2 Характеристика готовой и побочной продукции

Готовой продукцией процесса пиролиза являются этилен и пропилен.

1) Этилен

Этилен — бесцветный горючий и взрывоопасный газ с характерным сладковатым запахом, обладающий слабо наркотическими свойствами. Является сырьем для получения полиэтилена и окиси этилена. Этилен должен отвечать следующим требованиям (таблица 6) [20]:

Таблица 6 – Требования к этилену

Состав	Содержание, %
Объемная доля, не менее	
Этилен	99,9000
Объемная доля, не более	
Пропилен	0,0050
Метан и этан	0,1000
Ацетилен	0,0010
Пропадиен и бутадиен	0,0005
Двуокись углерода	0,0020
Окись углерода	0,0005
Метанол	0,0050
Кислород в продукте, поставленный по	0,0005
Трубопроводу	
Массовая концентрация серы, мг/м ³ , не более	1,0000
Массовая доля воды, не более	0,0010

2) Пропилен

Пропилен – бесцветный горючий и взрывоопасный газ с сильным эфирным запахом, обладающий наркотическими свойствами. Является сырьем для производства изопропилбензола, бутиловых спиртов, нитрилакриловой кисло-

						Пист
					DICD 101270 100201 III	Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	25
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		35

ты и глицерина. Требования, предъявляемые к пропилену, представлены в таблице 7 [24].

Таблица 7 – Требования к пропилену

Состав	Содержание, %
Объемная доля, не менее	
Пропилен	99,000
Объемная доля, не более	
Этилен	0,010
Ацетилен и метилацетилен	0,005
Углеводородов С4	0,050
Пропадиен и бутадиен	0,015
Этан и пропан	0,700
Массовая концентрация серы, мг/м ³ , не более	0,220
Массовая доля воды, %, не более	
а) в продукте, поставляемом по трубопроводу	не нормируется
б) в продукте, поставляемом в цистернах и баллонах	не нормируется
Содержание свободной воды	Отсутствие

- 3) Побочные продукты
- а) Метан-водородная фракция

Метан-водородная фракция используется в качестве топливного газа для печей пиролиза, для гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции на производствах этилена.

Водород – бесцветный горючий газ, без запаха. Требования, предъявляемые к водороду и метану, представлены в таблице 8 и 9.

Таблица 8 – Свойства водорода

Характеристика	Значение
1	2
Молекулярный вес	2,016
Плотность	0,090 кг/м ³ при 0 °C в 760 мм рт ст
Газовая постоянная	420,62 кг.м/кг·град.
Теплоемкость при постоянном давлении (Ср)	3,408 ккал/кг·град. при 20 °C и 760 мм рт ст
Теплоемкость при постоянном объеме (C _v)	2,42 ккал/кг·град. при 20 °C и 760 мм рт ст
Температура кипения	минус 252,7 °C
Температура плавления	минус 259,14 °C
Теплота испарения	108,5 ккал/кг при температуре кипения и
	760 мм рт ст
Теплота плавления	14 ккал/кг
Удельный вес жидкого водорода при - 252 °C	70,9 кг/м ³

						Лист
					<i>ВКР.191278.180301.П</i> 3	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		36

Продолжение таблицы 8

1	2
Критическая температура	минус 239,9 °C
Критическое давление	12,8 кгс/см ²
Критическая плотность	31 кг/см ³
Теплотворная способность:	
Высшая	33936 ккал/кг или 3050 ккал/м ³
Низшая	28557 ккал/кг или 2570 ккал/м ³

Таблица 9 – Свойства метана

Характеристика	Значение
Молекулярный вес	16,04
Удельный вес	0,717 кг/м ³ при 20 °C и 760 мм рт ст
Газовая постоянная	52,9 кгм/кг∙град.
Теплоемкость при постоянном давлении	0,593 ккал/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст
(C_p)	
Теплоемкость при постоянном объеме (C _v)	0,406 ккал/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст
Температура кипения	минус 161,6 °C при 760 мм рт. ст.
Температура плавления	минус 182,5 °C
Теплота испарения	122 ккал/кг при 760 мм рт ст
Теплота плавления	14,5 ккал/кг
Удельный вес жидкого метана при	419 кг/м ³
температуре - 161 °C	
Критическая температура	минус 82,1 °C
Критическое давление	45,8 кг/м ³
Критическая плотность	162 кг/м ³
Теплотворная способность:	
Высшая	13270 ккал/кг или 9527 ккал/м3
Низшая	11970 ккал/кг или 8562 ккал/м3

2) Чистый водород

Чистый водород используется для гидрирования ацетилена в этанэтиленовой фракции на производствах этилена, внутризаводского потребления. Чистый водород должен отвечать следующим требованиям (таблица 10).

Таблица 10 — Требования для чистого водорода

Состав	Содержание, %
Объемная доля	
Водород	99,9994
Метан	0,0005
Окись углерода	0,0001

3) Этановая фракция

						Лист
					DL/D 101279 190201 TD	
					ВКР.191278.180301.ПЗ	27
Изм	. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		37

Этановая фракция представляет собой газ без цвета и запаха, используется в качестве сырья для пиролиза. Требования, предъявляемые к этановой фракции, представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Требования для этановой фракции

Характеристика	Значение
Молекулярный вес	30,07
Удельный вес	1,357 кг/м ³ при 0 °С и 760 мм рт ст
Газовая постоянная	28,20 кгм/кг-град
Теплоемкость при постоянном давлении (C _p)	0,413 ккал/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст
Теплоемкость при постоянном объеме (C _v)	0,345 ккал/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст
Температура кипения	минус 88,6 °C
Температура плавления	минус 182,5 °C
Теплота испарения	116 ккал/кг при температуре кипения и 760
	мм рт ст
Теплота плавления	22,2 ккал/кг
Удельный вес жидкого этана при - 88,6 °C	561 кг/м ³
Критическая температура	32 °C
Критическое давление	48,2 кгс/см ²
Критическая плотность	210 кг/м ³
Теплотворная способность:	
Высшая	12348 ккал/кг или 16700 ккал/м ³
Низшая	11390 ккал/кг или 15430 ккал/м 3

4) Пропановая фракция

Пропановая фракция представляет собой газ без цвета и запаха, используется в качестве топливного газа для печей пиролиза. Пропановая фракция, бутадиен и н-бутан должны отвечать следующим требованиям (таблица 12, 13, 14).

Таблица 12 – Требования к пропановой фракции

Характеристика	Значение
1	2
Молекулярный вес	44,097
Удельный вес	2,019 кг/м ³ при 0 °C и 760 мм рт ст
Температура кипения	минус 42,06 °C при 760 мм рт ст
Температура плавления	минус 187,7 °С
Критическая температура	95,6 °C
Критическое давление	43,0 кгс/см ²
Удельный вес жидкого пропилена при - 42 °C	582 кг/м ³
Теплоемкость при постоянном давлении (C _p)	0,445 ккал/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст

						Лист
					<i>ВКР.191278.180301.П</i> 3	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		38

Продолжение таблицы 12

1	2
Теплоемкость при постоянном объеме (C _v)	0,394 ккад/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст
Теплотворная способность	20000 ккал/нм ³
Газовая постоянная	19,23 кгм/кг·град

5) Фракция С₄ и выше – газолиновая фракция

Фракция состоит из бутана и бутадиена.

Таблица 13 – Требования к бутадиену

Характеристика	Значение
Молекулярный вес	54,08
Удельный вес	646 кг/м ³
Теплоемкость при постоянном давлении (Ср)	0,34 ккал/кг при 20 °C и 760 мм рт ст
Температура кипения	минус 4,47 °C
Температура плавления	минус 108,9 °C
Теплота испарения при температуре	99,33 кал/г
минус 5 °С	
Критическая температура	152 °C
Критическое давление	42,7 кгс/см ²

Таблица 14 – Требования к н-бутану

Характеристика	Значение
Молекулярный вес	58,12
Удельный вес	2,703 кг/м ³ при 0°С и 760 мм рт. ст.
Газовая постоянная	14,6 кгм/кг·град
Теплоемкость при постоянном давлении (C _p)	0,458 ккал/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст
Теплоемкость при постоянном объеме (C _v)	0,414 ккал/кг·град при 20 °C и 760 мм рт ст
Температура кипения	минус 0,5 °C при 760 мм рт ст
Температура плавления	минус 138,3 °C
Теплота испарения при температуре кипения	93,3 ккал/кг
и 760 мм.рт.ст.	
Критическая температура	152,01 °C
Критическое давление	36 кгс/см ²

2.3 Описание технологического процесса

Процесс пиролиза этановой фракции осуществляется в трубчатых радиантно-конвекционных печах и предназначен для получения пирогаза, который поступает на газоразделение, из которого выделяется этилен — основное сырье для органического синтеза (рисунок 11) [36].

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изл	л. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		39

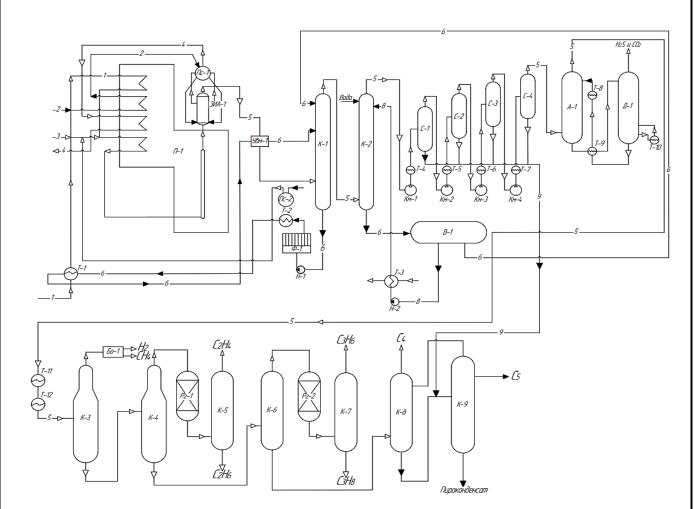


Рисунок 11 – Технологическая схема пиролиза этановой фракции

На выходе из печи продукты имеют температуру 800-850 °C. Во избежание процесса полимеризации олефинов проводят закалку (быстрое охлаждение) в два этапа. На первом этапе (непрямая закалка) — охлаждение проводят водой, на втором (прямая закалка) — пиролизным маслом [36].

Этановая фракция нагревается до 80-100 °C в теплообменнике T-I за счет тепла циркулирующего масла и поступает в конвекционную камеру печи Π -I. Сырье и водяной пар смешиваются в конвекционной камере. Смесь сырья и водяного пара нагревают до 600-650 °C, после чего подают в радиантную камеру печи.

						Лист
					<i>ВКР.191278.180301.П</i> 3	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		40

Пиролиз этановой фракции протекает в радиантных трубах, на выходе из которых температура составляет 840-870 °C. Из печи продукты пиролиза направляют в закалочно-испарительный аппарат ЗИА-1 для снижения температуры и прекращения реакции полимеризации. В межтрубном пространстве закалочно-испарительного аппарата циркулирует очищенная вода. Отводимое тепло используют для выработки пара высокого давления. Над ЗИА расположен паросборник Πc -1, в который поступает очищенная вода. Пар высокого давления из паросборника нагревают до 450 °C в змеевике, который расположен в конвекционной секции печи. Продукты пиролиза охлаждают в ЗИА до 350-400 °C и направляют в узел впрыска масла Увп-1 (узел дозакалки), где они охлаждаются до 200 °C за счет смешения с циркулирующим маслом. Продукты пиролиза охлаждают в ЗИА до 350-400 °C. Затем смесь продуктов реакции направляют в колонну первичного фракционирования K-1, орошаемую маслом (смолой). В этой колонне отделяются тяжелая смола пиролиза, сажа и кокс. В средней части колонны расположены тарелки, на которых пиролизный газ очищается от сажи. С верха колонны выделяется смесь газа, паров легкой смолы (масла) и водяного пара. Тяжелое масло с низа колонны K-1подают насосом H-1 через фильтр Φ -1 в узел впрыска масла Vзn-1. Пары из колонны первичного фракционирования поступают в колонну водной промывки K-2, где конденсируются смола и большая часть водяного пара. С верха колонны пирогаз направляется в секцию компримирования. Смесь легкого масла (смолы) и воды с низа колонны K-2 подают в водоотделитель B-1, откуда часть легкой смолы откачивают в верхнюю часть колонны K-1 в качестве орошения, а воду подают на орошение колонны K-2. Основное количество легкой смолы направляется в систему газоразделения. В узле компримирования, очистки и осушки пирогаз сжимают до 1,9-4 МПа компрессором Км-1. После 4-й ступени пирогаз подвергают очистке от H₂S и CO₂ (при 1,9 Мпа) в адсорбере A-I на цеолитах, которые регенерируются в десорбере \mathcal{I} -I (при 4 МПа). В узле газоразделения происходит низкотемпературная ректификация с выделением индивидуальных продуктов [36].

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

2.4 Материальный баланс установки

Исходные данные для расчета материального баланса производства:

- годовая производительность установки пиролиза по этилену 650 тыс.
 т/год;
- годовой фонд рабочего времени 8016 часов или 334 суток в год (с учетом вычета времени на текущий и капитальный ремонт);
 - исходное сырье этановая фракция;
 - степень конверсии исходного сырья 60 %;
 - массовое соотношение водяной пар : сырье составляет 0,4 : 1;
 - потери этилена 5 % масс.
- 1) Расчет часовой производительности установки в перерасчете на 100 % этилена:

$$\frac{650\ 000\cdot 1000}{8016} = 81087,82\ \text{kg/y} \tag{1}$$

Учитывая потери этилена (5 % масс.), часовая производительность составит:

$$81087,82 \cdot \frac{100}{95} = 85355,60 \,\mathrm{kr/y}$$
 или 3020,64 кмоль/ч (2)

Расход этана в этановой фракции при степени конверсии, равной 60 %:

$$\frac{2893,75}{0,6}$$
 = 142259,30 кг/ч или 4741,98 кмоль/ч (3)

Общий расход этановой фракции с учетом содержания этана сырье составит:

$$\frac{142259,30\cdot 100}{96,58} = 147296,85 \text{ kg/y} \tag{4}$$

Результаты расчета компонентного состав сырья приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Компонентный состав сырья

Компонент	М, г/моль	Состав, %	Расход, кг/ч	Расход,	Состав, %
		масс.		кмоль/ч	мол.
1	2	3	4	5	6
C_2H_4	28	0,100	147,30	5,26	0,110
C_2H_6	30	96,580	142259,30	4741,98	96,100

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		42

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6
C_3H_6	44	2,000	2945,94	66,95	1,360
CH ₄	16	1,300	1914,86	119,68	2,430
CO_2	44	0,018	26,51	0,60	0,010
H_2S	34	0,002	2,95	0,09	0,002
Итого		100,000	147296,85	4934,56	100,000

2) Кинетика основной реакции (5) процесса пиролиза

$$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2 \tag{5}$$

описывается уравнением первого порядка:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{\alpha}{\alpha - x} \tag{6}$$

где k – константа скорости реакции, c^{-1} ;

 τ – время пиролиза, с;

α, х – количество исходного реагента вступившего в реакцию, %.

Константу скорости реакции определяем по формуле:

$$\lg k = 14,676 - \frac{15800}{T} \tag{7}$$

где T – температура процесса, равная T = 830 + 273 = 1103 K.

$$\lg k = 14,676 - \frac{15800}{1103} = 0,35$$

В результате расчета константа скорости $k=2,25c^{-1},$ время пиролиза $\tau=0,45~c.$

Находим степень конверсии этана:

$$2,25 = \frac{2,303}{0,45} \cdot lg \frac{100}{100 - x} \tag{8}$$

$$lg\frac{100}{100 - x} = 0.44$$

$$x = 63,7 \%$$

Фактическая степень конверсии этана в этилен при 830 °C и $\tau = 0,45$ с составляет $\alpha' = 0,60$ [36].

3) Количество водяного пара на входе в трубчатую печь составит:

 $147296,85\cdot 0,4=58918,74$ кг/ч или 3328,14 кмоль/ч

Количество парогазовой смеси на входе в трубчатую печь:

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		43

147296,85 + 58918,74 = 206215,59 kg/y

4) По основной реакции (9) расход этана составляет 3020,64 кмоль/ч или 91452,30 кг/ч.

$$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2 \tag{9}$$

В ходе реакции образуется:

- этилен 3020,64 кмоль/ч или 84577,92 кг/ч;
- водород 3020,64 кмоль/ч или 6041,28 кг/ч.

Всего конвертируется этана:

 $4741,98 \cdot 0,637 = 3048,41$ кмоль/ч или 90619,20 кг/ч.

Следовательно, на побочные реакции расходуется этана:

3048,41 - 3020,64 = 27,77 кмоль/ч или 833,10 кг/ч.

5) По реакции (10) расход этана составляет 50 %, что соответствует:

$$2C_2H_6 \leftrightarrow C_3H_6 + CH_4 + H_2 \tag{10}$$

 $27,77 \cdot 0,5 = 13,86$ кмоль/ч или 416,55 кг/ч.

С учетом стехиометрии реакции образуется:

- пропилен 6,93 кмоль/ч или 291,06 кг/ч;
- метан 6,93 кмоль/ч или 110,88 кг/ч;
- водород 6,93 кмоль/ч или 13,86 кг/ч.
- 6) По реакции (11):

$$C_2H_6 + H_2 \leftrightarrow 2CH_4 \tag{11}$$

- расход этана составляет 27,77 13,86 = 13,86 кмоль/ч или 415,8 кг/ч;
- расход водорода 13,86 кмоль/ч или 27,77 кг/ч;
- образуется метана 27,77 кмоль/ч или 444,32 кг/ч.

Пропан в составе этановой фракции превращается по следующим реакциям:

$$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2 \tag{12}$$

$$2C_3H_8 \leftrightarrow C_4H_{10} + C_2H_4 + H_2$$
 (13)

$$2C_3H_8 \leftrightarrow C_4H_8 + 2CH_4 \tag{14}$$

$$2C_3H_8 \leftrightarrow C_4H_6 + 2CH_4 + H_2 \tag{15}$$

$$2C_3H_8 \leftrightarrow C_5H_{10} + CH_4 + H_2 \tag{16}$$

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		44

$$C_3H_8 + 2H_2 \leftrightarrow 3CH_4 \tag{17}$$

$$C_2H_4 \leftrightarrow C_2H_2 + H_2 \tag{18}$$

- 7) В ходе реакции (12) расходуется 30 % пропана, что составит $2945,94 \cdot 0,30 = 883,78$ кг/ч или 20,09 кмоль/ч и образуется:
 - пропилен 20,09 кмоль/ч или 843,78 кг/ч;
 - водород 20,09 кмоль/ч или 40,18 кг/ч.
- 8) В ходе реакции (13) расходуется 10 % пропана, что составит $2945,94 \cdot 0,10 = 294,59$ кг/ч или 6,70 кмоль/ч, образуются:
 - бутан 3,35 кмоль/ч или 194,30 кг/ч;
 - этилен 3,35 кмоль/ч или 93,80 кг/ч;
 - водород 3,35 кмоль/ч или 6,70 кг/ч.
- 9) В ходе реакции (14) расходуется 6 % пропана, что составит $2945,94\cdot0,06=176,76$ кг/ч или 4,02 кмоль/ч, образуется:
 - бутилен 2,01 кмоль/ч или 116,58 кг/ч;
 - метан 4,02 кмоль/ч или 64,32 кг/ч.
- 10) В ходе реакции (15) расходуется 20 % пропана, что составит $2945,94 \cdot 0,20 = 589,19$ или 13,39 кмоль/ч, образуется;
 - бутадиена 6,70 кмоль/ч или 361,80 кг/ч;
 - метана 13,39 кмоль/ч или 214,24 кг/ч;
 - водород 6,70 кмоль/ч или 13,40 кг/ч.
- 11) В ходе реакции (16) расходуется 8 % пропана, что составит $2945,94 \cdot 0,08 = 235,68$ кг/ч или 5,36 кмоль/ч, образуется:
 - пентен 2,68 кмоль/ч или 187,60 кг/ч;
 - метан 2,68 кмоль/ч или 42,88 кг/ч;
 - водород 2,68 кмоль/ч или 5,36 кг/ч.
- 12) В ходе реакции (17) расходуется 15 % пропана, что составит $2945,94 \cdot 0,15 = 441,89$ кг/ч или 10,04 кмоль/ч, образуется:
 - водород 20,08 кмоль/ч или 40,16 кг/ч;
 - метан 30,12 кмоль/ч или 481,92 кг/ч.
 - 13) Расход пропана по реакциям (12), (13), (14), (15), (16), (17) составит:

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		45

883,78 + 294,59 + 176,76 + 589,19 + 235,68 + 441,89 = 2621,89 кг/ч или 20,09 + 6,70 + 4,02 + 13,39 + 5,36 + 10,04 = 59,60 кмоль/ч.

Количество оставшегося пропана в пирогазе:

2945,94 - 2621,89 = 324,05 кг/ч или 7,36 кмоль/ч.

- 14) По реакции (18) расходуется 50 % образовавшегося по реакции (13) этилена $93.80 \cdot 0.5 = 46.90$ кг/ч или 1.68 кмоль/ч, образуется:
 - ацетилен 1,68 кмоль/ч или 43,68 кг/ч;
 - водород 1,68 кмоль/ч или 3,36 кг/ч.
 - 15) Бутадиен взаимодействует с этиленом по реакции:

$$C_4H_6 + C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_6 + 2H_2$$
 (19)

В реакцию (19) вступает 10 % образовавшегося по реакции (15) бутадиена $361.80 \cdot 0.10 = 36.18$ кг/ч или 0.67 кмоль/ч.

Расходуется на реакцию 0,67 кмоль/ч или 18,76 кг/ч этилена, образуется:

- бензол 0,67 кмоль/ч или 52,26 кг/ч;
- водород 1,34 кмоль/ч или 2,68 кг/ч.

Таким образом, по реакции остается бутадиена:

361,80 - 36,18 = 325,62 кг/ч или 6,03 кмоль/ч.

16) Всего образуется метана по реакциям (10), (11), (14), (15), (16), (17):

$$110,88+444,32+64,32+214,24+42,88+481,92=1358,56$$
 кг/ч или $6,93+27,77+4,02+13,39+2,68+30,12=84,91$ кмоль/ч.

Общее количество в пирогазе метана составляет:

1914,86 + 1358,56 = 3273,39 кг/ч или 204,59 кмоль/ч.

Метан подвергается конверсии по реакции (20):

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$
 (20)

При этом расходуется 1 % образовавшегося метана:

 $3273,39 \cdot 0,01 = 32,73$ или 2,05 кмоль/ч.

17) Расход водяного пара составит 2,05 · 18 = 36,90 кг/ч.

По реакции образуется:

- оксид углерода 2,05 кмоль/ч или 90,20 кг/ч;
- водород 6,15 кмоль/ч или 12,30 кг/ч.

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		46

- 18) Остается в пирогазе:
- метан 3273,39 32,73 = 3240,66 кг/ч или <math>202,54 кмоль/ч;
- водяной пар 58918.74 36.90 = 58881.84 кг/ч или <math>3271.21 кмоль/ч.
- 19) Этилена в составе этановой фракции содержится 147,30 кг/ч или 5,25 кмоль/ч, образуется по реакции (13) 93,80 кг/ч или 3,35 кмоль/ч, расходуется по реакциям (18), (29) 49,90 + 18,76 = 68,66 кг/ч или 2,45 кмоль/ч.

Всего этилена в пирогазе содержится:

84577,92 + 147,30 + 93,80 - 68,66 = 84750,36 кг/ч или 2026,80 кмоль/ч.

20) Водород образуется по реакциям (5), (9), (10), (12), (13), (15), (18), (19) в количестве:

6041,28+13,86+40,18+6,70+13,40+5,36+40,16+3,36+2,68+12,30 = 6179,28 кг/ч или 3089,64 кмоль/ч.

Расход водорода по реакциям (11), (17) составит 27,77 кг/ч или 13,89 кмоль/ч.

Остается водорода в пирогазе 6179,28-27,77=6151,51 кг/ч или 3075,76 кмоль/ч.

21) Количество этана в пирогазе 142259,30-90619,20=51640,10 кг/ч или 1721,34 кмоль/ч.

Данные расчета материального баланса сведены в таблицу 16.

Таблица 16 – Материальный баланс производства

Компонент	М, г/моль	Приход				
		%, масс.	Кг/ч	%, мол.	Кмоль/ч	
1	2	3	4	5	6	
CH ₄	16	0,930	1914,86	1,460	119,68	
C_2H_4	28	0,070	142259,30	0,060	5,26	
C_3H_8	44	1,430	2945,94	0,820	66,95	
CO_2	44	0,010	26,51	0,010	0,60	
H_2S	34	0,001	2,95	0,001	0,09	
Водяной пар	18	28,570	58918,74	39,880	3273,26	
Итого		100,000	207136,60	100,000	8207,82	
Компонент	М, г/моль		Pac	ход	·	
		% масс.	Кг/ч	% мол.	Кмоль/ч	
H_2	2	2,740	6151,51	25,370	3075,760	
CH ₄	16	4,650	3240,66	3,460	202,540	

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		47

Продолжение таблицы 16

1	2	3	4	5	6
C_2H_4	28	38,720	84750,36	25,580	3026,800
C_2H_6	30	22,560	51640,10	15,440	1721,340
C_2H_2	26	0,020	43,68	0,010	1,680
C ₃ H ₆	42	2,220	1134,84	0,570	27,020
C ₃ H ₈	44	0,160	324,05	0,070	7,360
C ₄ H ₆	54	0,160	325,62	0,050	6,030
C ₄ H ₈	56	0,060	116,58	0,020	2,010
C_4H_{10}	58	0,090	194,30	0,030	3,350
C_5H_{10}	70	0,090	187,60	0,020	2,680
C_6H_6	78	0,030	52,26	0,010	0,670
CO_2	44	0,010	26,51	0,030	0,600
H_2S	34	0,001	2,95	0,010	0,090
CO	28	0,100	90,20	0,001	3,220
Водяной пар	18	28,520	58881,84	29,330	3271,210
Итого		100,000	207136,60	100,000	11352,36

2.5 Расчет печи пиролиза

Исходные данные:

- 1) Производительность печи G = 8000 кг/ч.
- 2) Количество водяного пара, добавляемого к исходному сырью перед его подачей в печь Z=3200 кг/ч (40 % на сырье).
 - 3) Температура сырья на входе в печь 483 К.
 - 4) Состав топливного газа приведён в таблице 17.

Таблица 17 – Состав топливного газа

Компонент	Мольная доля, %
H_2	0,80
CH ₄	0,17
C_2H_4	0,03

2.5.1 Расчет процесса горения

Определяем низшую теплоту сгорания топлива по формуле:

$$Q_{\rm ph} = 251, 2 \cdot H_2 + 360, 33 \cdot CH_4 + 590, 4 \cdot C_2H_4 , \qquad (21)$$

где CH_4 , C_2H_4 , H_2 — содержание соответствующих компонентов в топливе, %.

$$Q$$
рн = 251,2 · 0,8 + 360,33 · 0,17 + 590,4 · 0,03 = 27992,03 кДж/м³

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		48

$$Q$$
рн = $\frac{27992,03}{0,24}$ = 116633,46 кДж/кг

Содержание углерода в любом i-ом компоненте топлива находим по формуле:

$$C_i = \frac{g_i \cdot 12 \cdot n_i}{M_i} \tag{22}$$

где n_i — число атомов углерода в данном компоненте топлива;

 M_i — молекулярная масса компонента.

Содержание углерода, % масс.:

$$C_{CH_4} = 52,71 \cdot 12 \cdot \frac{1}{16} = 39,53 \%$$
 macc

$$C_{C_2H_4} = 16,28 \cdot 12 \cdot \frac{2}{28} = 13,95 \%$$
 macc.

Содержание водорода, % масс. определяется по формуле:

$$H = \sum \frac{g_i \cdot m_i}{M_i} \tag{23}$$

где m_i — содержание атомов водорода в данном компоненте топлива.

$$H = \frac{52,71 \cdot 4}{16} + \frac{16,48 \cdot 4}{28} + \frac{31,01 \cdot 2}{2} = 46,52$$

Проверка: 39,53 + 13,95 + 46,52 = 100 % масс.

Определяем теоретическое количество воздуха, необходимого для сжигания 1 кг газа по формуле:

$$L_0 = \frac{0,0267 \cdot C + 0,08 \cdot H}{0,23} \tag{24}$$

где H — содержание углерода и водорода в любом компоненте топлива в массовых процентах.

$$L_0 = \frac{0,0267 \cdot 53,48 + 0,08 \cdot 46,52}{0,23} = 22,39 \,\mathrm{кг/кг}$$

Для печей с излучающими стенками топки коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,03 \div 1,07$. Принимаем $\alpha = 1,05$. Тогда действительное количество воздуха по формуле:

$$L_{\pi} = \alpha \cdot L_0 \tag{25}$$

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изл	л. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		49

$$L_{\pi} = 1,05 \cdot 22,39 = 23,51 \,\mathrm{kg/kg}$$

или по формуле:

$$Ld_0 = \frac{L_{\rm A}}{\rho_{\rm B}} \tag{26}$$

где $\rho_{\rm B}=1,\!293~{\rm кг/m}^3-{\rm плотность}$ воздуха при нормальных условиях (273 К и $0,\!1\cdot\!10^6$ Па).

$$Ld_0 = \frac{23,51}{1,293} = 18,18 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Определим количество продуктов сгорания, образующихся при сжигании 1 кг топлива по формуле:

$$\sum m_i = m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{N_2} + m_{O_2}, \tag{27}$$

где $m_{{\cal CO}_2}$ – количество углекислого газа в дымовых газах, кг/кг;

 m_{H_2O} — количество водяного пара в дымовых газах, кг/кг;

 m_{N_2} – количество азота в дымовых газах, кг/кг;

 m_{O_2} – количество кислорода в дымовых газах, кг/кг.

$$m_{CO_2} = 0.0367 \cdot C \tag{28}$$

 $m_{CO_2} = 0.0367 \cdot 53.48 = 1.96$ кг/кг

$$m_{H_2O} = 0.09 \cdot H \tag{29}$$

 $m_{H_2O} = 0.09 \cdot 46,52 = 4,19$ кг/кг

$$m_{N_2} = 0.77 \cdot L_0 \cdot \alpha + 0.01 \cdot N \tag{30}$$

 $m_{N_2} = 0,77 \cdot 22,39 \cdot 1,05 + 0,01 = 18,11$ кг/кг

$$m_{O_2} = 0.23 \cdot L_0 \cdot (\alpha - 1) \tag{31}$$

$$m_{O_2} = 0.23 \cdot 22.39 \cdot (1.05 - 1) = 0.26$$
 кг/кг

$$\sum m_i = 0.0367 + 4.19 + 18.11 + 0.26 = 24.51$$
 кг/кг

Проверка по формуле:

$$\sum m_i = 1 + \alpha \cdot L_0 \tag{32}$$

$$\sum m_i = 1 + 1,05 \cdot 22,39 = 24,51$$

Содержанием влаги в воздухе пренебрегаем.

						Лист
					$DI'D 101270 100201 \Pi 2$	
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		50

Найдем объемное количество продуктов сгорания на 1 кг топлива (при нормальных условиях) находим по формулам:

$$V_{CO_2} = \frac{m_{CO_2} \cdot 22,4}{M_{CO_2}} \tag{33}$$

где M_{CO_2} – молекулярная масса CO_2 .

$$V_{CO_2} = \frac{1,96 \cdot 22,4}{44} = 0,99 \text{ м}^3/\text{к}$$
г $V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O} \cdot 22,4}{M_{H_2O}}$ (34)

где M_{H_2O} — молекулярная масса H_2O .

$$V_{H_2O} = \frac{4,19 \cdot 22,4}{18} = 5,21 \text{ м}^3/\text{к}\Gamma$$

$$V_{O_2} = \frac{m_{O_2} \cdot 22,4}{M_{O_2}}$$
(35)

где M_{O_2} — молекулярная масса O_2 .

$$V_{O_2} = \frac{0,26 \cdot 22,4}{32} = 0,18 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{K}\Gamma$$

$$V_{N_2} = \frac{m_{N_2} \cdot 22,4}{M_{N_2}}$$
 (36)

где M_{N_2} — молекулярная масса N_2 .

$$V_{N_2} = \frac{18,11 \cdot 22,4}{28} = 14,48 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Суммарный объем продуктов сгорания:

$$\sum V_i = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{O_2} + V_{N_2} \tag{37}$$

$$\sum V_i = 0.99 + 5.21 + 0.18 + 14.48 = 20.86 \,\mathrm{m}^3/\mathrm{kg}$$

Плотность продуктов сгорания при 273 К и $0,1\cdot 10^6$ Па находим по формуле:

$$\rho_0 = \frac{\sum m_i}{\sum V_i}$$

$$\rho_0 = \frac{24,51}{20.86} = 1,17 \text{ kg/m}^3$$
(38)

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		51

Определим энтальпию продуктов сгорания на 1 кг топлива при различных температурах по уравнению:

$$q_T = (T - 273) \cdot (m_{CO_2} \cdot C_{CO_2} \cdot m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot m_{O_2} \cdot C_{O_2} \cdot m_{N_2} \cdot C_{N_2}) , \qquad (39)$$
 где T – температура продуктов сгорания, K ;

 $C_{CO_2}, C_{H_2O}, C_{O_2}, C_{N_2}$ — средние массовые теплоемкости продуктов сгорания, кДж/(кг·К), представлены в таблице 18 [44].

Таблица 18 – Средние массовые теплоемкости продуктов сгорания

С, кДж/кг·К	Температура, К								
	300	500	700	1000	1500				
CO_2	0,8286	0,9207	0,9906	1,0902	1,1564				
H ₂ O	1,8632	1,9004	1,9557	2,0847	2,2195				
O_2	0,9169	0,9391	0,9688	1,0182	1,0530				
N_2	1,0308	1,0362	1,0500	1,0886	1,1279				

Найдем величину q_т, результаты расчетов занесем в таблицу 19.

$$q_{300} = (300-273)\cdot(1{,}96\cdot0{,}8286+4{,}19\cdot1{,}8632+0{,}26\cdot0{,}9169+\\ +18{,}1\cdot1{,}0308) = 768{,}34\ кДж/кг$$

$$q_{500} = (500-273)\cdot(1{,}96\cdot0{,}9207+4{,}19\cdot1{,}9004+0{,}26\cdot0{,}9391+\\ +18{,}1\cdot1{,}0362) = 6530{,}03\ кДж/кг$$

$$q_{700} = (700-273)\cdot(1{,}96\cdot0{,}9906+4{,}19\cdot1{,}9557+0{,}26\cdot0{,}9688+$$

$$+18{,}1\cdot1{,}05) = 12550{,}75\ кДж/кг$$

$$q_{1000} \ = \ (1000-273)\cdot (1{,}96\cdot 1{,}0902+4{,}19\cdot 2{,}0847+0{,}26\cdot 1{,}0182+\\ +\ 18{,}1\cdot 1{,}0886) = 22420{,}74\ кДж/кг$$

$$q_{1500} = (1500-273)\cdot(1{,}96\cdot1{,}1564+4{,}19\cdot2{,}2195+0{,}26\cdot1{,}0530+\\ +18{,}1\cdot1{,}1279) \ =\ 39576{,}91\ к\mbox{Дж/к} \label{eq:q1500}$$

Таблица 19 – Зависимость энтальпии от температуры

T, K	273	300	500	700	1000	1500
q _T , кДж/кг	0	768,34	6530,03	12550,75	22420,74	39576,91

По данным таблицы строим график зависимости энтальпии продуктов сгорания от температуры (рисунок 12).

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		52

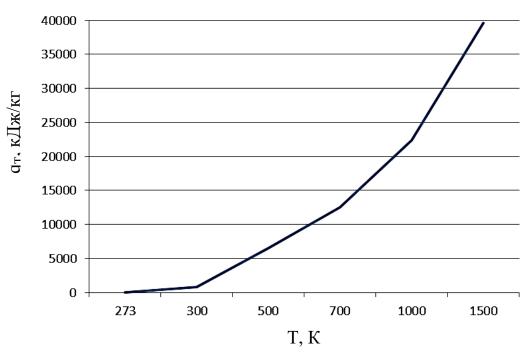


Рисунок 12 – График зависимости энтальпии продуктов сгорания от температуры

2.5.2 Тепловая нагрузка печи, ее КПД и расход топлива

Температура сырья перед реакционным змеевиком должна быть ниже той, при которой начинается реакция пиролиза. Согласно литературным данным, некаталитическое превращение этана в этилен начинается при 883 K, а пропана в этилен – при 923 K. Поэтому примем температуру входа сырья в реакционный змеевик $T_{\rm H} = 873$ K.

Количество тепла, затрачиваемого на нагревание парогазовой смеси (сырье и водяной пар) от T_1 = 483 K до $T_{\rm H}$ = 873 K, найдем по формуле:

$$Q_1 = (G + Z) \cdot (q_{873} - q_{483}), \tag{40}$$

где G = 8000 кг/ч – количество сырья;

 $Z = 3200 \ {
m K}{
m \Gamma}/{
m q}$ — количество водяного пара.

 q_{873} , q_{483} — энтальпии парогазовой смеси соответственно при $\mathrm{T_1}$ = 873 К и $\mathrm{T_H}$ = 483 К, кДж/кг.

Энтальпию парогазовой смеси находим по правилу аддитивности, энтальпии отдельных компонентов возьмём из справочных данных [44].

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		53

Таблица 20 – Энтальпия компонентов парогазовой смеси

Компо-	$T_1 = 483 \text{ K}$				$T_{\rm H} = 873 \; {\rm K}$	C		T = 1118 F	C
ненты	q_i ,	х,	q_i · x_i ,	q_i ,	X _i ,	q_i · x_i ,	q_i ,	x_i ,	$q_i \cdot x_i$,
	кДж/	масс.	кДж/кг	кДж/кг	масс.	кДж/кг	кДж/кг	масс.	кДж/кг
	КΓ	доля			доля			доля	
H_2							12179,9	0,02734	332,9987
CH_4	510,6	0,00940	4,800	1896,8	0,00940	17,83	2935,3	0,03040	89,2319
C_2H_4	388,3	0,00070	0,270	1451,8	0,00070	1,02	2222,1	0,38586	857,3964
C_2H_6	440,6	0,68810	303,180	1691,0	0,68810	1163,57	2625,1	0,24958	655,1450
C_2H_2							1871,1	0,00021	0,3929
C_3H_6							2237,1	0,01350	30,2011
C_3H_8	429,8	0,01600	6,880	1658,0	0,01600	26,53	2562,1	0,00178	4,5604
C_4H_6							2068,3	0,00175	3,6195
C_4H_8							2323,3	0,00062	1,4405
C_4H_{10}							2533,2	0,00106	2,6852
C_5H_{10}							2350,7	0,00101	2,3742
C_6H_6							1743,7	0,00056	0,9765
CO							924,2	0,00051	0,4713
CO_2	192,5	0,00009	0,020	624,3	0,00009	0,06	906,7	0,00010	0,0907
H_2S	211,6	0,00001	0,002	604,8	0,00001	0,01	836,7	0,00001	0,0084
H_2O	398,7	0,28570	113,910	1206,3	0,28500	343,80	1733,3	0,28571	495,2154
Сумма		1,00000	429,050		1,0000	1552,81		1,00000	2476,808

Ввиду небольшого давления в змеевике печи его влияние на энтальпию не учитывается.

$$Q_1 = (8000 + 3200) \cdot (1552,81 - 429,05) = 12586067,2$$
 кДж/ч = $3496,13$ кВт

Тепло Q_1 вычислено с некоторым избытком, так как начальная температура перегретого водяного пара, подаваемого в змеевик печи, значительно выше начальной температуры сырья.

Тепловой эффект реакции найдём по уравнению:

$$\Delta H = H_2 - H_1,\tag{41}$$

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

$$\Delta H = -22638,9 - (-106685,05) = 84046,15$$
 кДж/кмоль

Расход тепла на реакцию пиролиза:

$$Q_{\Pi} = \Delta H \cdot \sum G_i, \tag{42}$$

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

 $\sum G_i$ – часовое количество молей сырья.

$$Q_{\scriptscriptstyle \Pi} = 84046,15 \cdot 267,8 = 22507558,97$$
 кДж/ч = 6252,1кВт

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		54

Количество тепла, затрачиваемое на нагревание парогазовой смеси от $T_{\rm H} = 873~{\rm K}$ до $T = 1118~{\rm K}$ (пирогаз и водяной пар) находим по формуле:

$$Q_2 = (G+Z) \cdot (q_{1118} - q_{873}), \tag{43}$$

где q_{1118}, q_{873} — энтальпии парогазовой смеси соответственно при T_1 = 1118 К и $T_{\scriptscriptstyle H}$ = 873 К, кДж/кг.

$$Q_2 = (8000 + 3200) \cdot (\ 2476,\!808 - 1552,\!81) = 10348800 \ кДж/ч =$$
 = 2874,67 кВт

Расход тепла на реакцию и нагревание в реакционном змеевике, или количество радиантного тепла печи, определим по формуле:

$$Q_p = Q_{\Pi} + Q_2, \tag{44}$$

где $Q_{\rm п}$ – расход тепла на реакцию пиролиза, кВт;

 Q_2 – расход тепла на нагревание парогазовой смеси, кВт.

$$Q_p = 6252,1 + 2874,67 = 9126,77$$
 кВт

Полезное тепло печи равно по формуле:

$$Q_{\text{пол}} = Q_1 + Q_{\text{p}},\tag{45}$$

где Q_1 — расход тепла на нагревание газов в реакционном змеевике, кВт; $Q_{\rm p}$ — расход тепла на реакцию, кВт.

$$Q_{\text{пол}} = 9126,77 + 3496,10 = 12622,87$$
 кВт

Потери тепла печью в окружающую среду примем равными 7 % от рабочей теплоты сгорания топлива Q_P^n , в том числе, в камере радиации 5 %, в камере конвекции 2 %.

Примем температуру уходящих из печи дымовых газов $T_{yx} = 600~\mathrm{K}$. Тогда по графику (рисунок 12) найдем их энтальпию:

$$q_2 = 10000$$
 кДж/кг

Теперь найдём КПД печи по формуле:

$$\eta = 1 - \frac{q_1}{Q_P^*} + \frac{q_2}{Q_P^*}$$

$$\eta = 1 - \frac{0,07}{116633,46} + \frac{10000}{116633,46} = 0,84$$
(46)

Расход топлива по формуле:

						Лист
					<i>ВКР.191278.180301.П</i> 3	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		55

$$B = \frac{Q_{\text{пол}}}{Q_P'' \cdot \eta}$$

$$B = \frac{12622,87 \cdot 3600}{116633,46 \cdot 0.84} = 464 \text{ kg/y}$$
(47)

2.5.3 Поверхность нагрева реакционного змеевика

Величина средней теплонапряженности поверхности реакционных труб в печах современных конструкций принимается равной 34,7-37,2 кВт/м². Принимаем теплонапряженность равную 34,8 кВт/м².

Определим поверхность нагрева змеевика по формуле:

$$F_p = \frac{Q_p}{q_p} \tag{48}$$

где q_p — средняя теплонапряженность поверхности нагрева труб, кВт/м 2 ;

 Q_p – количество радиантного тепла печи, кВт.

$$F_p = \frac{9126,77}{34.8} = 243,38 \text{ m}^2$$

Принимаем диаметр труб 0,14 м и толщину стенок 0,008 м.

Находим общую рабочую длину труб по формуле:

$$L_p = \frac{F_p}{(\pi \cdot d_{\rm H})} \tag{49}$$

где $d_{\rm H}$ – диаметр труб, м.

$$L_p = \frac{245,34}{(3,14 \cdot 0,14)} = 558,1$$
 м

Число параллельных потоков сырья m в печи для проектируемой печи принято m=4.

Рабочая длина труб в одном потоке определяется по формуле:

$$L_p = \frac{L_p}{m} \tag{50}$$

где m — число параллельных потоков.

$$L_p = \frac{558,1}{4} = 139,5$$
 м

Выбираем рабочую длину одной трубы 38 м. Тогда число труб в одном потоке реакционного змеевика составит по формуле:

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		56

$$N_p' = \frac{L_p'}{l_{\scriptscriptstyle T}} \tag{51}$$

где $l_{\rm T}$ – рабочая длина одной трубы, м.

$$N_p' = \frac{139,5}{38} = 3,67$$

Полная длина одной трубы 38,5 м. Найдем общую длину труб в одном потоке по формуле:

$$L_p^{"} = N_p^{"} \cdot l_{\mathrm{T}}^{"} \,, \tag{52}$$

где $l_{\mathtt{T}}'$ – полная длина одной трубы, м.

$$L_p^{"} = 3,67 \cdot 38,5 = 141,3 \text{ M}.$$

2.5.4 Время пребывания парогазовой смеси в реакционном змеевике

Массовая скорость парогазовой смеси в реакционном змеевике по формуле:

$$U = \frac{4 \cdot (G+Z)}{3600 \cdot m \cdot \pi \cdot d_{\rm R}^2} \tag{53}$$

где G — количество сырья, кг/ч;

Z – количество водяного пара, кг/ч;

m – число параллельных потоков сырья;

 $d_{\scriptscriptstyle \rm B}$ – внутренний диаметр трубы, м.

$$U = \frac{4 \cdot (8000 + 3200)}{3600 \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot 0,1242^2} = 73,63 \text{ m}^2/\text{c}$$

Перепад давления ΔP_P в реакционном (радиантном) змеевике равен $245\cdot 10^3 \text{--} 343\cdot 10^3$ Па.

Давление P_K на выходе из реактора в большинстве случаев равно $100\cdot 10^3 \text{-} 196\cdot 10^3\ \Pi a.$

Примем $\Delta P_P = 335 \cdot 10^3$ Па и $P_K = 100 \cdot 10^3$ Па. Тогда давление в начале змеевика будет равно по формуле:

$$P_{H} = P_{K} + \Delta P_{P}$$

$$P_{H} = 100 \cdot 10^{3} + 335 \cdot 10^{3} = 435 \cdot 10^{3}$$
(54)

Плотность парогазовой смеси в начале реакционного змеевика:

а) при нормальных условиях находим по формуле:

						Лист	
					ВКР.191278.180301.ПЗ		
Изм	. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		57	

$$\rho_0' = \frac{M_{BX}}{22,4} \tag{55}$$

где $M_{\rm BX}$ — молекулярная масса парогазовой смеси при входе в змеевик печи (в начале реакционного змеевика она будет такой же, поскольку реакция пиролиза ещё не началась).

$$\rho_0' = \frac{23,94}{22.4} = 1,07 \text{ kg/m}^3$$

б) при $T_H = 873 \; \text{K}$ и $P_H = 435 \cdot 10^3 \; \text{Па определяется по формуле:}$

$$\rho_{\rm H} = \frac{\rho_0' \cdot (T_0 \cdot P_H)}{T_H \cdot P_0} \tag{56}$$

где $T_0=273~{
m K}$ и $P_0=98,1\cdot 10^3~{
m \Pi a}$ — стандартные величины, принимаемые для расчета данной формулы.

$$\rho_{\rm H} = \frac{1,07 \cdot (273 \cdot 435 \cdot 10^3)}{873 \cdot 98.1 \cdot 10^3} = 1,48 \text{ kg/m}^3$$

Плотность парогазовой смеси в конце реакционного змеевика:

а) при нормальных условиях находим по формуле:

$$\rho_0'' = \frac{M_{\text{вых}}}{22.4} \tag{57}$$

где $M_{
m Bых}$ — молекулярная масса парогазовой смеси на выходе из реакционного змеевика.

$$\rho_0" = \frac{17,84}{22,4} = 0.79 \text{ kg/m}^3$$

б) при T = 1102 К и $P_K = 100 \cdot 10^3$ Па находим по формуле:

$$\rho_{\kappa} = \frac{\rho_0''(T_0 \cdot P_{\kappa})}{T \cdot P_0} \tag{58}$$

где ρ_0'' — плотность парогазовой смеси в конце реакционного змеевика при нормальных условиях;

 T_0 – стандартная величина, T_0 = 273 K;

 P_{κ} – давление на выходе из реактора, Па;

 P_0 — стандартная величина, $P_0 = 98,1 \cdot 10^3 \text{ Па.}$

$$ρ_{\kappa} = \frac{0.79 \cdot (273 \cdot 100 \cdot 10^3)}{1102 \cdot 98.1 \cdot 10^3} = 0.20 \text{ kg/m}^3$$

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		58

Средняя плотность смеси в реакционном змеевике находим по формуле:

$$\rho_{\rm Cp} = \frac{\rho_{\rm H} + \rho_{\rm K}}{2} \tag{59}$$

где $\rho_{\rm H}$ – плотность при $T_{\rm H}$ = 873 K и $P_{\rm H}$ = 435·10³ Па, кг/м³;

 $\rho_{\rm K}$ – плотность при T = 1102 K и $P_{\rm K}$ = 100·10³ Па, кг/м³.

$$\rho_{\rm Cp} = \frac{1,48 + 0,20}{2} = 0,84 \, {\rm кг/m^3}$$

Линейная скорость парогазовой смеси находим по формулам:

а) в начале реакционного змеевика

$$W_{\rm H} = \frac{U}{\rho_{\rm H}} \tag{60}$$

где U — массовая скорость парогазовой смеси в реакционном змеевике, ${\rm M}^2/{\rm c};$

 $\rho_{\rm H}$ – плотность при ${\rm T_H} = 873~{\rm K}$ и ${\rm P_H} = 435 {\cdot} 10^3~{\rm \Pi a},~{\rm кг/m}^3.$

$$W_{\rm H} = \frac{73,63}{1,48} = 49,75 \text{ m/c}$$

б) в конце реакционного змеевика

$$W_{\rm H} = \frac{U}{\rho_{\rm K}} \tag{61}$$

где U — массовая скорость парогазовой смеси в реакционном змеевике, ${\rm m}^2/{\rm c};$

 $\rho_{\rm K}$ – плотность при T = 1102 К и $P_{\rm K}$ = 100·10³ Па, кг/м³.

$$w_{\text{\tiny K}} = \frac{73,63}{0.20} = 366,32 \text{ M/c}$$

Средняя скорость по формуле:

$$w_{\rm Cp} = \frac{w_{\rm H} + w_{\rm K}}{2} \tag{62}$$

где $w_{\rm H}$ — линейная скорость парогазовой смеси в начале реакционного змеевика, м/с;

 $w_{\rm K}$ — линейная скорость парогазовой смеси в конце реакционного змеевика, м/с;

Ī							DIAD 101020 100001 F/0	Лист
L						ВКР.191278.180301.ПЗ	5 0	
	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		59	

$$w_{\rm Cp} = \frac{49,75 + 366,32}{2} = 208,04 \,\mathrm{m/c}$$

Определим время пребывания смеси в реакционном змеевике по уравнению:

$$\tau_{\text{общ}} = \frac{L_p^n}{w_{\text{cp}}} \tag{63}$$

где L_p " – общая длина труб в одном потоке, м;

 $w_{\rm cp}$ — средняя линейная скорость газа в реакционном змеевике, м/с.

$$\tau_{\text{общ}} = \frac{141,3}{208.04} = 0,68 \text{ c}$$

2.6 Расчет закалочно-испарительного аппарата

Техническая характеристика ЗИА:

- диаметр кожуха внутренний 1000 мм;
- толщина стенки обечайки кожуха 32 мм;
- длина (высота) общая 6300 мм;
- число труб 150;
- размер труб:
- а) длина 4800 мм;
- б) диаметр наружный 32 мм;
- в) диаметр внутренний 24 мм;
- г) толщина стенки 4 мм;
- нагрузка аппарата по пирогазу 10700 кг/час;
- тепловая нагрузка аппарата 2070,25 кВт.

Необходимая площадь поверхности теплопередачи определяется по формуле:

$$F_a = \frac{Q_a}{\varphi} \tag{64}$$

где Q_a – тепловая нагрузка аппарата, Вт;

 φ – поверхностная плотность теплового потока, B_T/M .

Поверхностная плотность теплового потока рассчитывается по формуле:

					Лист	
					ВКР.191278.180301.ПЗ	-
<u> </u>					DIG .1712/0.100501.115	60
Из	и. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		60

$$\varphi = \frac{k}{\Delta t_{\rm cp}} \tag{65}$$

где $\Delta t_{\rm cp}$ – средняя разность температур, °C;

k – коэффициент теплопередачи.

Температурная схема теплообмена:

- а) пирогаз 845 °C \to 420 °C;
- б) умягченная вода 323 °C \rightarrow 240 °C;

$$\Delta t_{\text{max}} = 845 - 240 = 605 \, ^{\circ}\text{C};$$

$$\Delta t_{\min} = 420 - 240 = 180 \, ^{\circ}\text{C}.$$

Средняя разность температур рассчитывается по формуле:

$$\Delta t_{\rm cp} = \frac{\Delta t_{max} - \Delta t_{min}}{2,303 \cdot \lg(\frac{\Delta t_{max}}{\Delta t_{min}})}$$
(66)

где Δt_{max} и Δt_{min} — максимальная и минимальная разность температур, $^{\circ}\mathrm{C}.$

$$\Delta t_{\rm cp} = \frac{605 - 180}{2,303 \cdot \lg(\frac{605}{180})} = 350,52 \, {}^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_{cp} = 350,52 \text{ K}$$

Коэффициент теплопередачи определяется по формуле:

$$k = (\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{\text{CT}} r_{\text{CT}} + \frac{1}{\alpha_2})^{-1}$$
 (67)

где α_1 — коэффициент теплоотдачи от пирогаза к стенке трубы, $\mathrm{Bt/}(\mathrm{M}^2{\cdot}\mathrm{K});$

 α_2 — коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к кипящей воде, $\mathrm{Bt/}(\mathrm{M}^2{\cdot}\mathrm{K}).$

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

Средняя температура вычисляется как средняя арифметическая между температурами входа пирогаза в аппарат и выхода из него:

$$t_{\rm cp} = \frac{845 + 420}{2} = 632,50\ {
m °C}$$
 или 905,50 К.

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		61

Теплопроводность определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{c \cdot \mu}{Pr} \tag{68}$$

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

 μ – динамическая вязкость, кмоль/ч;

Pr – критерий Прандтля.

Удельная теплоемкость определяется по формуле:

$$c = \frac{\Phi}{m \cdot t} \tag{69}$$

где Φ – тепловой поток, B_{T} ;

m – массовый расход, кг/с;

t – температура, °С.

Массовый расход пирогаза рассчитывается по формуле:

$$m = \frac{G}{3600 \cdot n} \tag{70}$$

где G — массовый расход пирогаза на печь, кг/ч;

n — количество закалочно-испарительных аппаратов на печь.

$$n = \frac{39290,54}{3600 \cdot 6} = 1,56 \text{ кг/с}$$

Удельная теплоемкость при t = 845 °C:

$$c = \frac{3954250}{1.56 \cdot 845} = 2999,73 \, \text{Дж/кг} \cdot \text{К}$$

Удельная теплоёмкость при t = 420 °C:

$$c = \frac{1558970}{1,56 \cdot 420} = 2379,38 \, \text{Дж/кг} \cdot \text{К}$$

Средняя удельная теплоемкость при $t_{cp} = 632,5$ °C:

$$c = \frac{2999,73 + 2379,38}{2} = 2689,56$$
 Дж/кг · К

Для упрощения расчета динамической вязкости пирогаза принимаются следующие упрощения:

- в один поток «этан» объединены этан, пропан и бутан;
- в один поток «этилен» объединены этилен, непредельные углеводоро-

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		62

ды и бензол;

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

Значения динамической вязкости компонентов пирогаза являются справочными данными.

Расчет динамической вязкости приведен в таблице 21.

Таблица 21 – Расчет динамической вязкости пирогаза

Компонент	n_{τ} ,	x_i ,	M_i	$x_i \cdot M_i$	$\mu_i \cdot 10^7$,	$\frac{x_i \cdot M_i}{10^{-7}} \cdot 10^{-7}$
	кмоль/ч	%			Па∙с	$\frac{100 \cdot M_i}{100}$
CH ₄	74,71	3,50	16	0,56	252	0,002
C_2H_4	557,46	26,30	28	7,36	255	0,029
C_2H_6	329,46	15,50	30	4,65	246	0,019
H_2	538,36	25,40	2	0,51	188	0,003
H ₂ O	622,92	29,30	18	5,27	310	0,017
Итого	2112,92	100,00		18,35		0,070

Динамическая вязкость смеси газов (пирогаза) рассчитывается по формуле:

$$\mu_{\text{CM}} = \frac{\sum \frac{x_i \cdot M_i}{100}}{\sum \frac{x_i \cdot M_i}{100} \cdot \mu_i \cdot 10^{-7}}$$
(71)

где x_i — количество i-го компонента пирогаза, % мол.;

 M_i — молекулярная масса i-го компонента;

 μ_i – динамическая вязкость i-го компонента, Па·с.

$$\mu_{\scriptscriptstyle \mathrm{CM}} = \frac{18,\!35}{0,\!07} \cdot 10^{-7} = 262,\!77 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{\Pia\cdot c}$$

Принимается критерий Прандтля для многоатомных газов Pr = 1,0.

Теплопроводность пирогаза по формуле:

$$\lambda = \frac{2689,56 \cdot 262,77 \cdot 10^{-7}}{1,0} = 0,071 \text{ BT/M} \cdot \text{K}$$

Теплофизические параметры (при температуре 323 °C и давлении 12 МПа):

- водяной пар:

плотность $\rho_{\rm n}=69{,}72$ кг/м³ (при р = 101325 Па $\rho_{\rm n}=0{,}579$ кг/м³);

– умягченная вода:

						Лист		
					DL/D 101379 100301 II3			
					<i>ВКР.191278.180301.П</i> 3			
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		63		

плотность $\rho_{\rm ж}=666,30~{\rm кг/m}^3;$ теплопроводность $\lambda=49,67\cdot 10^{-2}~{\rm Br/(m\cdot K)};$ критерий Прандтля ${\rm Pr}=1,0;$ поверхностное натяжение $\sigma=9,20\cdot 10^{-3}~{\rm H/m};$ удельная теплота парообразования ${\rm r}=1797180~{\rm Дж/кг}.$

Коэффициент теплоотдачи от пирогаза к стенке трубы аппарата определяется по формуле:

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \tag{72}$$

где *Nu* – критерий Нуссельта;

d – внутренний диаметр трубы, м;

 λ – теплопроводность пирогаза, Bт/(мК).

Для выбора формулы, по которой рассчитывают критерий Нуссельта, определяется критерий Рейнольдса по формуле:

$$Re = \frac{W \cdot d_{\rm BH}}{\mu} \tag{73}$$

где W – массовая скорость пирогаза, кг/(м²·с);

 $d_{\it вн}$ – внутренний диаметр трубы, м;

 $\mu_{c_{M}}$ – динамическая вязкость, Па·с.

Ранее было рассчитано, что в один закалочно-испарительный аппарат поступает $m=1,55~\mathrm{kr/c}$ пирогаза.

Массовая скорость пирогаза в трубном пространстве рассчитывается по формуле:

$$W = \frac{m \cdot 4}{\pi \cdot d_{\text{\tiny BH}}^2 \cdot N} \tag{74}$$

где m — массовый расход пирогаза на один закалочно-испарительный аппарат, кг/с;

 $d_{\scriptscriptstyle\it GH}$ — внутренний диаметр трубы, м;

N — количество труб в аппарате, N = 24.

$$W = \frac{1,55 \cdot 4}{3,14 \cdot 0,024^2 \cdot 150} = 22,94 \text{ K} \Gamma/\text{M}^2 \cdot \text{C}$$

Критерий Рейнольдса по формуле:

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		64

$$Re = \frac{22,94 \cdot 0,024}{262 \cdot 10^{-7}} = 21013,74$$

Формула для расчета критерия Нуссельта:

$$Nu = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \,, \tag{75}$$

где *Re* – критерий Рейнольдса;

Pr – критерий Прандтля;

$$Nu = 0.023 \cdot 21013.74^{0.8} \cdot 1.0^{0.4} = 66.04$$

Коэффициент теплоотдачи от пирогаза к стенке трубы:

$$\alpha_1 = \frac{66,04 \cdot 0,071}{0,024} = 193,96 \text{ BT/M}^2 \cdot \text{K}$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к кипящей воде:

$$\alpha_2 = \lambda \cdot \sqrt{\rho \cdot \frac{g}{\sigma}} \cdot N u_{\text{кип}} \tag{76}$$

где λ – теплопроводность пирогаза, Bт/(м·K);

 ρ — плотность воды, кг/м³;

 σ – поверхностное напряжение, H/м;

g – ускорение свободного падения, M/c^2 ;

Критерий Нуссельта при кипении рассчитывается по формуле:

$$Nu_{\text{\tiny KMII}} = 54 \cdot \frac{K^{0,6}}{Pr^{0,3}} \tag{77}$$

где Pr — критерий Прандтля.

Критерий К определяется из выражения:

$$K = \frac{\varphi}{\rho_{\pi} \cdot r \cdot w} \tag{78}$$

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

 ρ_n – плотность пара при 12 МПа;

r – удельная теплота парообразования, Дж/кг.

Рассчитывается w по формуле:

$$w = 0.078 \cdot (\frac{\rho_0}{\rho_{\pi}})^{1.1} \tag{79}$$

					DED 101270 100201 III	Лист	
					ВКР.191278.180301.ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		65	

где ρ_0 – плотность водяного пара при давлении $P = 101325~\Pi a, \, \kappa \Gamma/m^3;$

 ρ_{π} – плотность пара при 12 МПа.

$$w = 0.078 \cdot (\frac{0.579}{69.72})^{1.1} = 40.12 \cdot 10^{-5} \text{ m/c}$$

Критерий К по выражению:

$$K = \frac{\varphi}{69,72 \cdot 1797180 \cdot 40,12 \cdot 10^{-5}} = \frac{\varphi}{50270,12}$$
 (80)

Критерий Нуссельта:

$$Nu_{\text{\tiny KMII}} = \frac{54 \cdot \varphi^{0,6}}{50270,12^{0,6} \cdot 1,12^{0,3}} = \varphi^{0,6} \cdot 78,87 \cdot 10^{-3}$$

Коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha_2 = 49,67 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{\frac{666,3 \cdot 9,81}{9,195 \cdot 10^{-3}}} \cdot 78,87 \cdot 10^{-3} \cdot \varphi^{0,6} = 33,03 \cdot \varphi^{0,6}$$

Сопротивление стальной стенки трубы рассчитывается по формуле:

$$\sum r_{\rm CT} = r_1 + r_2 + r_3 \tag{81}$$

где r_1 и r_2 — сопротивления слоев загрязнений с обеих сторон стенки трубы, м 2 ·К/Вт;

0,004 – толщина стенки, м;

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

 r_2 рассчитывается по формуле:

$$r_2 = \frac{\Delta}{\lambda_{\rm cr}} \tag{82}$$

где Δ – толщина стенки трубы, м; Δ = 0,004 м;

 $\lambda_{\text{ст}}$ – теплопроводность нержавеющей стали, $\text{Вт/м}\cdot\text{K};$

$$\lambda_{\rm ct} = 17.5 \; {\rm Bt/mK}.$$

$$\sum r_{\text{CT}} = 0,00009 + \frac{0,0032}{17,5} + 0,00018 = 0,00045 \,\text{m}^2 \cdot \text{K/BT}$$

Коэффициент теплопередачи по формуле:

$$\kappa = \left(\frac{1}{193,96} + 0,0005 + \frac{1}{33,03 \cdot \varphi^{0,6}}\right)^{-1} \tag{83}$$

					DICD 101270 100201 170	Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		66

Поверхностная плотность теплового потока:

$$\varphi = \kappa \cdot \Delta T_{\text{cp}} = \left(\frac{1}{193,96} + 0,0005 + \frac{1}{33,03 \cdot \varphi^{0,6}}\right)^{-1} \cdot 350,52 =$$

$$= \frac{350,52}{0,0057 + 0,0303 \cdot \varphi^{-0,6}};$$

$$0,0057 \cdot \varphi + 0,0303 \cdot \varphi^{0,4} - 350,52 = 0$$

Для определения значения поверхностной плотности теплового потока по методу линейной интерполяции задаются значениями ф и подставляют их в полученное выше уравнение.

Таким образом нашли истинное значение $\phi = 44014,02~{\rm Br/m}^2$

Коэффициент теплопередачи:

$$k = \frac{\varphi}{\Delta T_{\rm cp}} = \frac{44014,02}{350,52} = 125,57 \text{ BT/m}^2 \cdot \text{K}$$

Площадь поверхности теплопередачи:

$$F_a = \frac{2070250}{44014,02} = 47,04 \text{ m}^2$$

2.7 Сравнительный расчет материального баланса колонны с ситчатыми и клапанными контактными устройствами

1) Материальный баланс колонны с ситчатыми контактными устройствами

Исходные данные:

- годовая производительность установки по годовому продукту 650 тыс.
 тонн в год;
 - Годовой фонд рабочего времени 8000 часов;

Находим часовую производительность установки по готовому продукту:

$$G = \frac{650000 \cdot 1000}{8000} = 81250 \ кг/ч$$

Рассчитаем колонну:

Расход дистиллята $G_D' = 81250$ кг/ч.

Состав дистиллята:

$$-$$
 Этилен $-$ 99,96 % ($x_D = 0,9996$);

Į					1	DISD 101050 100001 F/0	Лист
						ВКР.191278.180301.ПЗ	
	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		67

$$- \Im \tan - 0.04 \% (x_D = 0.0004);$$

$$-$$
 Пропилен $-$ 0,1 % ($x_D = 0,001$);

Питание колонны:

$$-$$
 Этилен $-$ 79,23 % ($x_F = 0.7923$);

$$-9$$
тан $-20,67 \% (x_F = 0,2067);$

Кубовый остаток:

$$-$$
 Этилен $-$ 1,65 % ($x_W = 0.0165$);

$$-9$$
тан $-97,86 \% (x_W = 0,9786);$

$$-$$
 Пропилен $-$ 0,49 % ($x_W = 0,0049$);

Составим уравнение материального баланса колонны:

$$G_F = G_D + G_W \tag{83}$$

$$G_F \cdot X_F = G_D \cdot X_D + G_W \cdot X_W \tag{84}$$

где G_F и G_W — массовые расходы питания и кубового остатка колонны.

Находим G'_W :

$$G_W' = G_D' \cdot \frac{X_D - X_F}{X_F - X_W} \tag{85}$$

$$G_W^{,}=81250\cdot \frac{0.9996-0.7926}{0.7926-0.0165}=21671$$
 кг/ч

$$G_F' = 81250 + 21617 = 102867$$
 кг/ч

Находим расход каждого компонента по потокам:

- а) в дистилляте:
- Этилен

$$G_D=G_D^{'}\cdot X_D=81250\cdot 0,9996=81217,50$$
 кг/ч

- Этан

$$G_D = G_D' \cdot X_D = 81250 \cdot 0,0004 = 32,50$$
 кг/ч

- б) в питании:
- Этилен

$$G_F = G_F \cdot X_F = 102867 \cdot 0,7923 = 81501,52$$
 кг/ч

- Этан

$$G_F = G_F' \cdot X_F = 102867 \cdot 0,2067 = 21262,61$$
 кг/ч

– Пропилен

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		68

$$G_F = G_F \cdot X_F = 102867 \cdot 0,001 = 102,87 \text{ кг/ч}$$

В кубовом остатке:

– Этилен

$$G_W = G_W' \cdot X_W = 21617 \cdot 0,0165 = 356,68 \,\mathrm{kr/ч}$$

– Этан

$$G_W = G_W \cdot X_W = 21617 \cdot 0,9786 = 21154,40 \,\mathrm{kr/y}$$

– Пропилен

$$G_W = G_W' \cdot X_W = 21617 \cdot 0,0049 = 105,92$$
 кг/ч

Проверим, соблюдается ли условие:

$$G_F = G_D + G_W$$

$$81501,52 + 21262,61 + 102,87 = (81217,50 + 32,50) + (356,68 + 21154,40 + 105,92)$$

$$102867 = 81250 + 21617$$

2) Материальный баланс колонны с чешуйчато-клапанными контактными устройствами

Находим часовую производительность установки по готовому продукту:

$$G = \frac{708500 \cdot 1000}{8000} = 88563 \,\mathrm{kr/ч}$$

Рассчитаем колонну:

Расход дистиллята $G_D' = 88563$ кг/ч.

Состав дистиллята:

- Этилен 99,96 % ($x_D = 0.9996$);
- Этан 0,04 % ($x_D = 0,0004$);
- Пропилен 0,1 % ($x_D = 0,001$);

Питание колонны:

- Этилен 79,23 % ($x_F = 0,7923$);
- $\Im \tan 20,67 \% (x_F = 0,2067);$

Кубовый остаток:

- Этилен 1,65 % ($x_W = 0.0165$);
- $-9786\% (x_W = 0.9786);$

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

- Пропилен - 0,49 % ($x_W = 0,0049$);

Составим уравнение материального баланса колонны:

$$G_F = G_D + G_W$$

$$G_F \cdot X_F = G_D \cdot X_D + G_W \cdot X_W$$

где G_F и G_W – массовые расходы питания и кубового остатка колонны.

Находим G'_W :

$$G_W' = G_D' \cdot \frac{X_D - X_F}{X_F - X_W}$$

$$G_W' = 88563 \cdot \frac{0.9996 - 0.7926}{0.7926 - 0.0165} = 23621 \,\mathrm{кг/ч}$$

$$G_F' = 88563 + 23621 = 112184$$
 кг/ч

Находим расход каждого компонента по потокам:

- а) в дистилляте:
- Этилен

$$G_D = G_D \cdot X_D = 88563 \cdot 0,9996 = 88527,57 \,\mathrm{кг/ч}$$

- Этан

$$G_D = G_D' \cdot X_D = 88563 \cdot 0,0004 = 35,43 \text{ кг/ч}$$

- б) в питании:
- Этилен

$$G_F = G_F' \cdot X_F = 112184 \cdot 0,7923 = 88883,38$$
 кг/ч

– Этан

$$G_F = G_F' \cdot X_F = 112184 \cdot 0,2067 = 23188,44$$
 кг/ч

– Пропилен

$$G_F = G_F^{,} \cdot X_F = 112184 \cdot 0,001 = 112,18$$
 кг/ч

В кубовом остатке:

- Этилен

$$G_W = G_W' \cdot X_W = 23621 \cdot 0,0165 = 389,75$$
 кг/ч

– Этан

$$G_W = G_W^{'} \cdot X_W = 23621 \cdot 0,9786 = 23115,51$$
 кг/ч

– Пропилен

$$G_W = G_W^{,} \cdot X_W = 23621 \cdot 0,0049 = 115,74$$
 кг/ч

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		70

Проверим, соблюдается ли условие:

$$G_F = G_D + G_W$$

88883,38 + 23188,44 + 112,18 = (88527,57 + 35,43) + (389,75 + 23115,51 +

$$112184 = 88563 + 23621$$

+115.74)

В таблице 22 приведена сравнительная характеристика значений расчетов после замены контактных устройств.

Таблица 22 – Сравнительная характеристика контактных устройств

Контактное устройство	Значение дистиллята,	Значение питания,	Значение кубового
	кг/ч	кг/ч	остатка, кг/ч
Ситчатые тарелки (КПД 0,7)	102867	81250	21617
Чешуйчато-клапанные тарелки (КПД 0,85)	112184	88563	23621

В ходе проведения расчетов было установлено, что замена ситчатых контактных устройств в колонне разделения этан-этиленовой фракции на чешуйчато-клапанные позволит увеличить годовую производительность установки на 9 %. Преимуществом чешуйчато-клапанных тарелок является простота конструкций, эффективность и большая производительность. За счет использования прорезей данной формы увеличивается проходное сечение пара. В результате, при использовании таких тарелок, отсутствуют застойные зоны тарелки, что способствует снижению более равномерному распределению жидкости по всему периметру тарелки. Таким образом, данное новшество позволяет проводить процесс ректификации более эффективно [45].

Таким образом, в ходе выполнения технологической части представлена характеристика сырья и готовой продукции, рассмотрена технологическая схема пиролизной установки этановой фракции, составлен материальный баланс, проведен расчет основного оборудования процесса и составлена сравнительная характеристика контактных устройств в колонне, на основании которой можно сделать вывод, что при замене контактный устройств можно достичь увеличения выхода целевого продукта.

					DICD 101270 100201 III2	Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		71

3 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

3.1 Основные требования безопасности при эксплуатации современной установки пиролиза

Особенности безопасности при эксплуатации печей пиролиза в штатной ситуации согласно профессиональному стандарту: работник технологических установок (аппаратов) нефтяной отрасли:

- 1) К самостоятельной работе по эксплуатации установки допускаются лица, достигшие 18 летнего возраста, прошедшие инструктаж по технике безопасности согласно правилам, существующим на предприятии.
- 2) Помещение, в котором расположена установка, должно быть оборудовано средствами пожаротушения.
- 3) Работники, обслуживающие установку, должны работать в спецодежде и рабочей обуви.
- 4) Работа установки должна осуществляться под постоянным наблюдением обслуживающего персонала. Запрещается оставлять работающую установку без присмотра или доверять третьим лицам, а также производить наладку и ремонт во время ее работы.
- 5) До полного остывания реактора открывать загрузочное отверстие Изделия категорически запрещается.
- 6) После открытия загрузочно-разгрузочного отверстия в случае обнаружения тления отдельных участков не полностью остывшего сырья немедленно закрыть реактор во избежание воспламенения сырья. Повторное открытие люка производить после полного остывания реактора.
- 7) При появлении посторонних шумов, при разрыве технических магистралей немедленно отключить горелки и остановить установку [46].

					ВКР.191278.180301.ПЗ							
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата								
Разраб.		Шелепова Д.Д.			Способы увеличения мощностей	Лит	Лист	Листов				
Пров	. .	Лескова С.А.		V		72	80					
					,							
Н. контр.		Родина Т.А.			производства мономеров _{Ам} Г		АмГУ, ИФФ, гр. 918-об					
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А				1						

Особенности безопасности при эксплуатации печей пиролиза в аварийной ситуации согласно профессиональному стандарту: работник технологических установок (аппаратов) нефтяной отрасли:

По взрывоопасности трубчатый реактор (печь пиролиза) относится к I категории, как отделение с постоянно действующими огневыми точками и раскаленными участками трубопроводов и аппаратов. В процессе пиролиза образуются легковоспламеняющиеся материалы, воспламенение которых приводит к авариям, взрывам, сопровождающимся разрушениями и выбросом токсичных газов [45].

В соответствии с Руководством по безопасности «Методика оценки риска аварий на опасных производственных объектах нефтегазоперерабатывающей, нефтегазохимической промышленности», сценарий аварии печи пиролиза включает в себя выброс газовой смеси (H_2 , CO, H_2S , углеводороды C_1 – C_4) в окружающую среду [47].

В случае возникновения аварийной ситуации система противоаварийной автоматической защиты печи пиролиза должна работать по следующим параметрам [46]:

- 1) прекращение подачи сырья в любой из змеевиков печи;
- 2) превышение предельно допустимой температуры сырья на выходе любого змеевика;
 - 3) превышение предельно допустимой температуры на перевале печи;
- 4) повышение или понижение давления топливного газа к основным форсункам;
 - 5) срабатывание датчика наличия пламени.

Обязательными условиями снижения риска возникновения аварийных ситуаций, связанных с разгерметизацией змеевика печи пиролиза, являются:

1) оснащение печи пиролиза современными средствами регулирования расхода сырья и топливного газа, давления топливного газа и пирогаза на выходе из змеевика;

					DICD 101270 100201 170	Лист		
					ВКР.191278.180301.ПЗ			
Изл	. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		73		

- 2) разработка графика проведения профилактических работ, осмотров и планово-предупредительных ремонтов;
- 3) проведение проверок и испытаний трубопроводов, змеевиков и запирающей арматуры согласно графикам [46].

Таким образом, важной задачей обеспечения безопасной эксплуатации на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки является оснащение трубчатой печи и всей установки пиролиза надежными современными системами управления и противоаварийной автоматической защиты, соблюдение персоналом предприятия правил и предписаний, поддержание регламентированных значений параметров процесса, своевременного проведения проверок, испытаний, текущего и капитального ремонта [46].

3.2 Воздействие производства на окружающую среду

Воздействие на атмосферный воздух

Согласно проекту нормативов ПДВ, и имеющимся экспертному № 26821 от 20.11.2018 г и санитарно-эпидемиологическому заключению № 16.11.11.000.Т.003116.12.18 от 07.12.2018 г., на территории основных промплощадок устанавливается количество действующих источников выбросов в атмосферу.

Выбросы в атмосферу происходят через возможные неплотности в соединениях на установке пиролиза и очистки пирогаза, через дымовые трубы печей пиролиза, пароперегревателя, водогрейного котла, вентвыбросы из газоанализаторных будок на установке пиролиза [48].

Для предотвращения влияния источников воздействия на окружающую среду обитания и здоровья человека создаются санитарно-защитные зоны.

Санитарно-защитная зона предназначена:

- а) для снижения воздействия до требуемых стандартов по факторам воздействия;
- б) для организации дополнительных озелененных площадок, обеспечивающих экранирование, ассимиляцию и фильтрацию атмосферного воздуха, и повышения комфортности микроклимата.

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		74

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель выпускной квалификационной работы заключалась в изучении способов увеличения мощностей производства мономеров.

В ходе исследования проведен анализ научной и научно-технической литературы по теме работы. Рассмотрены текущее состояние нефтехимии России и экспортно-сырьевая модель экономики с переходом на альтернативную, представлена классификация базовых мономеров и технологические цепочки синтеза, крупнейшие нефтехимические предприятия по производству мономеров.

Приведено описание нефтегазохимических кластеров, на основе которых планируется увеличение производственных мощностей пиролиза. Рассмотрены трубопроводы для транспортировки готовой продукции и дальнейшей ее переработки. Изучены промышленные способы получения мономеров. Описаны методы увеличения мощностей производства мономеров на действующих предприятиях, в том числе интенсификация процесса пиролиза. Изучена характеристика процесса пиролиза, включающая классификацию видов пиролиза и химизм процесса, аппаратурное оформление процесса.

В ходе выполнения работы была разработана и описана технологическая схема пиролиза этановой фракции. Рассмотрена целевая и побочная продукция процесса. Рассчитаны материальный баланс установки, основное оборудование процесса. Проведен анализ замены контактных устройств в колоннах для увеличения выхода целевых продуктов.

Таким образом, поставленные задачи решены в полном объеме и достигнута цель бакалаврской работы.

					ВКР.191278.180301.ПЗ						
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата							
Разра	аб.	Шелепова Д.Д.				Лит	Лист	Листов			
Пров	3.	Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	V	75	80			
	<i>p</i> 00.				,						
Н. контр.		Родина Т.А.			производства мономеров	АмГУ, ИФФ, гр. 918-об		р. 918-об			
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А] ' ' '						

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года : утв. правительства № 651/172 от 08.04.2014 // Собр. законодательства Российской Федерации. 2014. С. 75-120.
- 2 Акишин, Д. Нефтехимическая отрасль России: стоит ли ждать перемен? / Д. Акишин, Е. Тыров // Vygon Consulting. 2017. № 1. С. 25-40.
- 3 Вакуленко, С. В. Нефтегазохимия в России: возможности для роста // Центр стратегических разработок. -2021. -№ 1. -C. 15-27.
- 4 Дерюшкин, Д. Нефтегазохимия: реализация и вызовы / Д. Дерюшкин, Т. Хазова, А. Гатунок // Энергетическая политика. 2020. № 11. С. 43-50.
- 5 Акишин, Д. Трудная нефтехимия / Д. Акишин, Е. Тыров // Vygon Consulting. 2018.-8 с.
- 6 Neftegaz.ru : Шести-кластерный план развития нефтехимии [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : https://magazine.neftegaz.ru/. 15.03.2023.
- 7 Волкова, А. В. Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды / А. В. Волкова. М. : ВШЭ, 2019. 70 с.
- 8 Манякин, А. А. Обследования элементов магистральных трубопроводов этилена и пропилена «Кстово-Дзержинск» АО «Сибур-Нефтехим» / А. А. Манякин. Дзержинск. 2022. 6 с.
- 9 Манираки, А. А. Анализ методов модернизации промышленных предприятий / А. А. Манираки, Д. Ю. Сериков, Р. Ф. Гаффанов // Сфера нефть и газ. -2018. -№ 5. C. 28-32.
- 10 E-plastic.ru : Пусконаладочные работы [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : https://e-plastic.ru/news/salavatnefteorgsintez-zavershil-puskonaladochnye-raboty-pechi-piroliza_3775/. 08.03.2023.

					ВКР.191278.180301.ПЗ				
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					
Разр	аб.	Шелепова Д.Д.				Лит	Лист	Листов	
Пров	3.	Лескова С.А.			Способы увеличения мощностей	V	76	80	
					,				
Н. ка	нтр.	Родина Т.А.			производства мономеров	АмГУ, ИФФ, гр. 918-об			
Зав. 1	каф.	Гужель Ю.А							

- 11 Rupec.ru : Техперевооружение пиролиза в Кстово [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : https://rupec.ru/news/34814/. 09.03.2023.
- 12 Чербиева, X. С. Современное состояние и тенденции развития процесса пиролиза / X. С. Чербиева, Д. Н. Агаев // Вестник магистратуры. 2019. № 11-3. С. 8-12.
- 13 План взаимодействия с заинтересованными сторонами при реализации проекта «Новый комплекс по производству Этилена ЭП-600» г. Нижне-камск; утв. президентом Республики Татарстан 17.06.2015; введ. 01.06.2022. 2022. Ст. 39.
- 14 Богданова, Е. А. Транспортно-складские комплексы: учеб. пособие / Е. А. Богданова, Р. А. Кораблев. Воронеж : ВГЛТУ, 2016. 163 с.
- 15 Rg.ru : Строительство второго газопровода в Китай [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : https://rg.ru/2022/07/26/pod-silu-sibiri.html. 15.03.2023.
- 16 Вильданов, Ф. Ш. Получение этилена из биоэтанола альтернативный путь производства углеводородного сырья для нефтехимических процессов / Ф. Ш. Вильданов [и др.]. // Башкирский химический журнал. 2011. № $3. C.\ 132-135$.
- 17 Алиев, А. М. Интенсификация процесса пиролиза бензина с учётом рециркуляции / А. М. Алиев [и др.]. // Азербайджанский химический журнал. -2017. № 1. С. 20-29.
- 18 Нестерович, Н. В. Совершенствование процесса пиролиза / Н. В. Нестерович, А. Г. Обухов // Нефть и газ. -2017. -№ 5. С. 113-117.
- 19 Пат. 2400522 Российская Федерация, МПК С10G 9/36. Способ пиролиза углеводородов в присутствии водяного пара / Р. М. Минниханов, В. М. Бусыгин; № 2009100513/04; Заявл. 11.01.2009; Опубл. 27.09.2010, Бюл. № 27.
- 20 ГОСТ 25070-2013. Этилен. Технические условия. Взамен ГОСТ 25070-87 ; введ. 01.01.2015. М. : Стандартинформ, 2014. 8 с.

				DICD 101270 100201 ITO	Лист		
					<i>ВКР.191278.180301.П</i> З		
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		77	

- 21 Пат. 2281316 Российская Федерация, МПК С10G 69/06. Способ получения этилена / В. А. Меньщиков, Е. Р. Ачильдиев ; № 2005113777/04 ; Заявл. 05.05.2005 ; Опубл. 08.10.2006, Бюл. № 22.
- 22 Chemcomplex.ru : «Газпром нефтехим Салават» ведёт разработку альтернативной пиролизу технологии переработки этана [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : http://chemcomplex.ru. 10.03.2023.
- 23 ГОСТ 25043-2013. Пропилен. Технические условия. Взамен ГОСТ 25043-87; введ. 01.01.2015. М.: Стандартинформ, 2019. 9 с.
- 24 Research Group «Info Mine». Обзор рынка пропилена в СНГ. М. : $2006.-10~\mathrm{c}.$
- 25 Old.sibur.ru : «ЗапСибНефтехим» первый этап модернизации на производстве дегидрирования пропана [Электронный ресурс]. — Москва. — Режим доступа : https://old.sibur.ru/zapsibneftekhim/press-center/news/modernizatsii/. — 14.03.2023.
- 26 ГОСТ 10003-90. Стирол. Технические условия. Взамен ГОСТ 10003-81; введ. 26.04.1995. М.: ИТК издательство стандартов, 1995. 18 с.
- 27 Богачева, Т. М. Новые конкурентоспособные технологии получения мономеров / Т. М. Богачева [и др.]. // Вестник Казанского технологического университета. -2012. N = 4. C. 82-84.
- 28 Research Group «Info Mine». Обзор рынка стирола в СНГ. М. : 2006. 13 с.
- 29 Glycols.ru : Нефтегазохимия РФ. Продукты, производители, география [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : https://glycols.ru/2022/10/21/neftegazohimiya-rf-produkty-proizvoditeli-geografiya/. 13.03.2023.
- 30 ТУ 6-01-14-90. Винил хлористый технический. Технические условия. Взамен ОСТ 6-01-23-75 ; введ. 01.01.1991. М. : Стандартинформ, 1991. 4 с.

						Лист
					ВКР.191278.180301.ПЗ	
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		<i>7</i> 8

- 31 Chemcomplex.ru : Увеличение производства полиэтилентерефталата в России [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : http://chemcomplex.ru/. 12.03.2023.
- 32 Булкина, А. М. От нефтепродуктов к полимерам: учеб. пособие / А. М. Булкина, И. И. Осовская. СПб. : ВШТЭ СПбГУПТД, 2019. 43 с.
- 33 ИНТЕХ ГмбХ. Пиролиз [Электронный ресурс] : офиц. сайт. М., 1997. Режим доступа : https://gas-burners.ru/pechi-gazohimiya-neftehimiya/piroliz/. 25.05.2023.
- 34 Дерюшкин, Д. Увеличение производственного потенциала, новые точки роста и перспективы направления / Д. Дерюшкин, Т. Хазова // Нефтехимия. -2019.- № 7.- C. 3-5.
- 35 Хафизов, И. Ф. Современные тенденции развития процесса пиролиза / И. Ф. Хафизов, Р. Р. Мусин // Вестник технологического университета. 2015. № 2. С. 231-234.
- 36 Солодова, Н. Л. Пиролиз углеводородного сырья: учеб. пособие / Н. Л. Солодова, А. И. Абдуллин. Казань : Казан.гос.технол.ун-т, 2007. 239 с.
- 37 Кузнецова, И. М. Разработка технологии гомогенной газофазной реакции: учеб. пособие / И. М. Кузнецова, Э. В. Чиркунов, Х. Э. Харлампиди. Казань. : Казан. гос. технол. ун-т., 2006. 31 с.
- 38 Костин, А. А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов / А. А. Костин. М. : Ломоносовъ, 2013. 176 с.
- 49 Гуломов, Ш. Н. Конструкции печей, проводящих пиролиз углеводородного сырья / Ш. Н. Гуломов, Г. Р. Базаров // Вопросы науки и образования. -2017. № 3. C. 32-33.
- 40 Пат. 787499 Российская Федерация, МПК С10G 9/16. Закалочно-испарительный аппарат / С. П. Гориславец, К. Е. Махорин ; № 26176540 ; Заявл. 22.05.1978 ; Опубл. 15.12.1978, Бюл. № 13.

						Лист			
					BKP.191278.180301.∏3				
Из	и. Лист	№ докум.	Подп.	Дата		<i>7</i> 9			

- 41 Alfaval.ru : Технологические кожухотрубные теплообменние [Электронный ресурс]. Москва. Режим доступа : https://www.alfalaval.ru/products/heat-transfer/tubular-heat-exchangers/process-shell-and-tube-heat-exchangers/process-shell-and-tube-heat-exchangers/. 12.03.2023.
- 42 ТУ 0272-022-0151638-99. Фракция этановая. Технические условия. Взамен ТУ 38.101489-94; введ. 01.01.2000. М.: Стандартинформ, 2000. 6 с.
- 43 Булыгин, Ю. А. Термодинамика и теплопередача: учеб. пособие / Ю. А. Булыгин, Д. Н. Галдин. Воронеж : ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2015. 110 с.
- 44 Брусенцева, Л. Ю. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений / Л. Ю. Брусенцева, А. А. Кудряшова. Самара: НОУ ВПО СМИ «РЕАВИЗ», 2011. 68 с.
- 45 Пат. 2522072 Российская Федерация, МПК B01D3/22. Чешуйчато-Клапанные тарелки / Р. Р Везиров, И. В. Сахаров ; № 2522072 ; Заявл. 27.03.2012 ; Опубл. 10.07.2014, Бюл. № 19.
- 46 Профстандарт: 19.027. Работник технологических установок (аппаратов) нефтяной отрасли : утв. приказом Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 19.10.2021 № 731 н. -2021.-C.46.
- 47 Бикчурина, А. Р. Особенности безопасной эксплуатации печей пиролиза / А. Р. Бикчурина, И. В. Цивунина // Вестник технологического университета. 2016. № 10. С. 44-46.
- 48 Киляков, Е. Л. Оценка воздействия на окружающую среду / Проектная документация/ Е. Л. Киляков, Г. Г. Фатыхов. Казань : ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2020.-199 с.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

