

6  
A 44

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

---

На правах рукописи

А. М. ГУСЕЙНОВА

РАЗВИТИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕОРИИ  
РЕЦИРКУЛЯЦИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЕ  
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

(на русском языке)

Специальность № 05.347 — процессы и аппараты  
химической технологии

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Баку — 1971

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

На правах рукописи

А.М. ГУСЕЙНОВА

РАЗВИТИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕОРИИ РЕЦИРКУЛЯЦИИ  
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

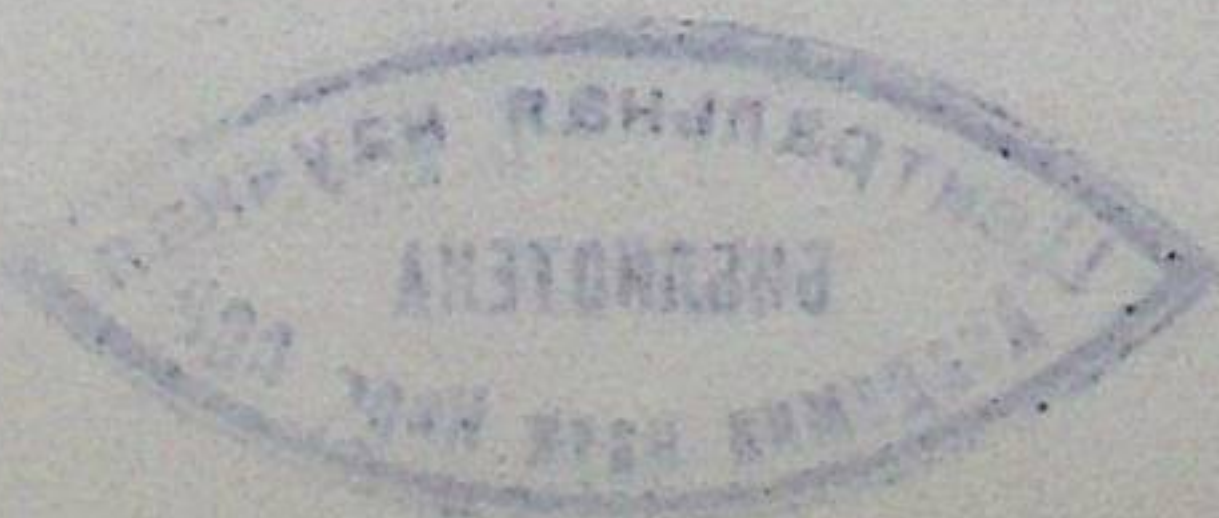
(на русском языке)

Специальность № 05.347 - процессы и аппараты хими-  
ческой технологии

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Баку - 1971



А 44

Работа выполнена в Институте теоретических проблем химической технологии АН Азербайджанской ССР.

Научный руководитель:

Академик АН Азербайджанской ССР, доктор технических наук, профессор М.Ф.Нагиев.

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук, профессор Н.А.Тривус
2. Доктор химических наук, профессор М.М.Гусейнов

Ведущее предприятие - Сумгаитский химический комбинат.

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 1971 г.

Защита диссертации состоится " " \_\_\_\_\_ 1971 г.  
на заседании Ученого Совета при Институте теоретических проблем химической технологии АН Азербайджанской ССР (г.Баку, проспект Нариманова, 29).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Ученый секретарь Совета,  
канд. техн. наук

*Петрова*

(З.Г.Петрова)



Производство этилена в настоящее время получило широкое распространение. Это объясняется прежде всего тем, что из него вырабатывается целый ряд ценных мономеров для полимерной промышленности, таких, как этиловый спирт, полиэтилен, окись этилена, стирол. Согласно прогнозам экономистов, к 1975 г. нефтехимическая промышленность будет преимущественно базироваться на этилене, а потребление этилена только в капиталистических странах достигнет к 1980 г. 43 млн т/год. В СССР производство этилена и пропилена к 1980 г. должно возрасти по сравнению с 1965 г. в 12-15 раз.

Одним из распространенных методов получения этилена в промышленном масштабе является пиролиз этана в змеевике трубчатой печи. Оптимизации этого процесса посвящен целый ряд работ, однако эффективность работы пиролизного реактора может быть значительно повышена. Дело в том, что в работах по оптимизации не принимались во внимание такие параметры как количество общей загрузки, степень превращения, количество и состав рециркулянта. Применение же основных положений теории рециркуляции и выдвинутого на ее основе принципа супероптимальности М.Ф.Нагиева показало, что варьирование указанными параметрами позволяет существенно улучшить показатели процесса.

Как известно, в промышленности обычно ведут процесс пиролиза в жестком режиме, стараясь достичь максимального превращения сырья за один проход, что связано со значительным выходом побочных продуктов. Однако основные принципы теории рециркуляции показывают,

что для одних реакций увеличение количества рециркулянта одновременно увеличивает производительность по сырью и целевому продукту, а для других — максимальный выход целевого продукта достигается не при максимальной производительности реактора по сырью, а при несколько меньшем, строго определенном ее значении. Последнее обычно наблюдается в сложных процессах, сопровождающихся рядом побочных превращений. Поэтому создается новая возможность увеличить селективность процесса, а также производительность реактора по целевому продукту.

Исследование процесса дегидрирования этана в указанном аспекте имеет не только теоретическое значение, но и большой практический смысл. Нельзя сказать, что все указанные преимущества имеют место без каких-либо затрат. С уменьшением глубины превращения в рециркуляционных процессах возрастает загрузка реактора, которая безусловно потребует дополнительных затрат на перекачку и разделение компонентов. Однако до определенного предела положительный эффект увеличения рециркуляции может значительно перекрывать затраты на ее осуществление; предел максимального извлечения прибыли от применения рециркуляции должен быть найден путем оптимизации процесса на основе выбранного критерия оптимальности.

В настоящей работе впервые применены основные принципы теории рециркуляции к оптимизации процесса дегидрирования этана в системе с обратной связью. Проведенные исследования показали, что без увеличения объема реактора и его тепловой нагрузки можно значительно увеличить выход этилена.

В начале работы проводится краткий обзор литературных источников по механизму и кинетике процесса, методам расчета пиролизных реакторов, конструкциям трубчатых печей, а также по вопросам экспериментального исследова-

ния и оптимизации процесса, что необходимо для проведения настоящего исследования и сопоставления полученных результатов с ранее опубликованными.

#### Математическое описание процесса дегидрирования этана с обратной связью

Так как процесс пиролиза протекает в змеевике печи, то представляет интерес исследовать и оптимизировать работу действующего реактора с учетом характерных особенностей, вносимых обратной связью в динамику осуществления процесса.

При исследовании и оптимизации процесса основными варьируемыми параметрами считали температуру и давление на входе в реактор, количество общей загрузки реактора, количество и состав рециркулянта.

В качестве критериев оптимальности использовались следующие:

- 1) максимум абсолютного выхода целевого продукта (этилена);
- 2) максимум выхода этилена на пропущенное свежее углеводородное сырье (относительного выхода);
- 3) максимум функции дохода.

Выбор в качестве критерия оптимальности абсолютного или относительного выхода целевого продукта будет зависеть от конкретной конъюнктуры хозяйства. В случае, когда ресурсы сырья ограничены, естественно, что для действующей установки нужно стремиться максимизировать относительный выход целевого продукта на пропущенное сырье. В случае же, когда сырья достаточно или оно намного дешевле целевого продукта, выгоднее за критерий оптимальности принять абсолютный выход. Если целью оптимизации

процесса является получение максимума прибыли от него, то пользуются третьим критерием оптимальности.

Процесс пиролиза этана сопровождается параллельно протекающими побочными превращениями, приводящими к уменьшению выхода целевого продукта - этилена. Максимальному выходу этилена будет соответствовать определенная глубина превращения при однократной переработке исходного сырья. Дальнейшее углубление процесса за один проход приведет лишь к увеличению выхода побочных продуктов (селективность процесса начнет резко падать). Однако, если проводить процесс с небольшими превращениями за однократный пропуск при одновременном отводе из системы продуктов реакции и возвращении в систему непрореагировавшего сырья, то можно достичь практически полного превращения исходного сырья в желательные конечные продукты реакции. Это происходит вследствие того, что проведение процесса в условиях низкой конверсии способствует уменьшению эффекта побочных реакций, т.е. повышению селективности процесса.

Для исследования указанных вопросов необходимо прежде всего иметь математическое описание процесса, отражающее особенности применения рециркуляции и позволяющее варьировать рециркуляционными параметрами. Математическая модель процесса, осуществляемого с рециркуляцией, отличается от модели нерециркуляционного процесса тем, что общая загрузка реакционного аппарата зависит не только от свежей загрузки, но и от рециркулируемого количества веществ, в данном случае от глубины превращения реагирующего вещества за один проход.

Процесс пиролиза в змеевике трубчатой печи практически можно рассматривать как процесс, протекающий в реак-

торе идеального вытеснения. Действительно, скорости газа в трубе достигают 150-250 м/сек, а число Рейнольдса при этом - порядка  $(2-6) \cdot 10^5$ , т.е. наблюдается область сильно развитой турбулентности, где можно без особой погрешности считать, что линейная скорость, концентрация и температура не имеют радиального градиента по всей длине реактора.

При протекании процесса пиролиза в трубчатом реакторе происходит непрерывное изменение температуры, давления, объемной скорости и состава реакционной смеси. Поэтому математическая модель должна включать в себя систему уравнений, описывающих изменение всех этих параметров в реакторе. Кроме того, так как мы рассматриваем процесс с рециркуляцией непрореагировавшего сырья, то к этим уравнениям добавятся уравнения рециркуляции (уравнения обратной связи).

В основу кинетической модели были положены уравнения пиролиза этана, предложенные Сноу и Шаттом. Сноу и Шатт рассматривали семь реакций и их кинетические уравнения, которые хотя и не характеризуют действительный механизм процесса, однако хорошо воспроизводят распределение продуктов пиролиза, полученное при эксплуатации промышленных трубчатых печей.

Принимая этилен за ведущий компонент по всем реакциям, левые части системы кинетических уравнений Сноу и Шатта представим в виде:

$$\frac{d(\Delta n_{C_2H_4j})}{d\ell} = 0,785 d_{вн}^2 W_j, \quad (I)$$

где  $\Delta n_{C_2H_4j}$  - изменение числа молей этилена в  $j$ -ой реакции;

$\ell$  - текущая длина трубы;  $d_{вн}$  - внутренний диаметр;  $W_j$  - скорость  $j$ -ой реакции.

Пользуясь теорией рециркуляции, выражаем текущее число молей  $i$ -го компонента  $n_i$  на длине змеевика  $l$ :

$$n_i = n_i^0 + \Delta n_i = \frac{\sum_i g_{oi} / (1 - \alpha_R)}{M^0} \alpha_i + \sum_j \frac{v_{ij}}{v_{C_2H_4j}} \Delta n_{C_2H_4j} \quad (2)$$

Здесь  $n_i^0$  - число молей  $i$ -го компонента в общей загрузке реактора;  $\Delta n_i$  - число молей  $i$ -го компонента, образованное или израсходованное в результате реакций пиролиза;  $g_{oi}$  - количество  $i$ -го компонента в свежей загрузке;  $\alpha_R$  - доля рециркулята от общего потока на выходе из реактора;  $M^0$  - средняя молекулярная масса поступающей на пиролиз смеси;  $\alpha_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента в поступающей смеси;  $v_{ij}$  - стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента в  $j$ -ой реакции;  $v_{C_2H_4j}$  - стехиометрический коэффициент этилена в  $j$ -ой реакции.

Подставляя в правую часть уравнения (1) выражения  $W_j$  из системы кинетических уравнений Сноу и Шатта, а также выражения текущих чисел молей из (2), получим кинетическую модель процесса дегидрирования этана с учетом рециркуляционных особенностей.

Остальные уравнения математической модели рециркуляционного процесса пиролиза этана - уравнения потерь напора, теплового баланса и обратной связи - имеют соответственно вид:

$$\frac{dP}{dl} = -0,52365 \cdot 10^{-13} \left(1 + \frac{\psi d_{\text{вн}}}{L_0}\right) \frac{\lambda_{\text{тр}} T \sum_i n_i}{P d_{\text{вн}}^5} \frac{\sum_i g_{oi}}{1 - \alpha_R}; \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{\pi d_{\text{нор}} q - \sum_j \frac{d(\Delta n_{C_2H_4j})}{dl} \left[ \int_{298}^T \Delta C_{pj} dT + (-\Delta H_{298j}) \right]}{\sum_j \Delta n_{C_2H_4j} \Delta C_{pj} + \sum_i n_i C_{pi}}; \quad (4)$$

$$\begin{cases} f_i^0 = f_{oi} (1 - \alpha_R) + f_{ri} \alpha_R, \\ f_i = f_{np.i} \alpha_{np.} + f_{ri} \alpha_R = f_{np.i} (1 - \alpha_R) + f_{ri} \alpha_R, \end{cases} \quad l = \overline{1, N} \quad (5)$$

где  $P$  - общее давление смеси;  $\psi$  - коэффициент, учитывающий влияние местных сопротивлений;  $L_0$  - длина прямолинейного участка одной трубы;  $\lambda_{\text{тр}}$  - коэффициент трения;  $T$  - температура смеси;  $d_{\text{нор}}$  - наружный диаметр змеевика;  $q$  - средняя теплонапряженность радиантных труб;  $\Delta C_{pj}$  - изменение изобарной теплоемкости системы при протекании  $j$ -ой реакции;  $(-\Delta H_{298j})$  - стандартная теплота  $j$ -ой реакции;  $C_{pi}$  - изобарная теплоемкость  $i$ -го компонента;  $f_{oi}$ ,  $f_i^0$ ,  $f_{ri}$ ,  $f_i$ ,  $f_{np.i}$  - массовые доли  $i$ -го компонента соответственно в свежей и общей загрузках, в рециркуляте, в общем потоке на выходе из реактора и в отводимом потоке;  $\alpha_{np.}$  - доля готовых продуктов от общего потока на выходе из реактора;  $N$  - общее число компонентов смеси.

Решение полученной системы уравнений математической модели проводили на ЭЦВМ "Минск-22" методом Рунге-Кутты при следующих начальных условиях:

$$\Delta n_{C_2H_4j} \Big|_{l=0} = 0, \quad P \Big|_{l=0} = P_0, \quad T \Big|_{l=0} = T_0.$$

#### Развитие некоторых положений теории рециркуляции

При расчете любого процесса с рециркуляцией естественно возникает вопрос: какими должны быть количество и состав рециркуляционного потока, чтобы выбранный критерий оптимальности достигал своего экстремума.

В отличие от процессов с суммарной рециркуляцией, когда независимо от достигнутой степени превращения доля рециркулята должна удовлетворять лишь неравенству:

$$0 \leq \alpha_R \leq 1, \quad (7)$$

при фракционной рециркуляции задаваться произвольно этой величиной мы не имеем права, ибо при этом могут возникнуть варианты, не имеющие физического смысла. При фракционной рециркуляции состав рециркулята зависит от заданного состава сырья и требуемого состава на входе в реактор и при различных степенях превращения будет различный. Кроме того, могут быть наложены ограничения и на другие потоки, которые в свою очередь повлияют на количество и состав рециркулята, т.е. на  $\alpha_R$  и  $f_{Ri}$ . Таким образом, при фракционной рециркуляции на величину  $\alpha_R$  накладываются дополнительные ограничения, которые можно получить из уравнений материального баланса на входе в реактор с рециркуляционной петлей и на выходе из него (уравнений (5) и (6)) и неравенства (7).

Если имеет место чистое отделение непрореагировавшей части компонентов сырья от всей смеси на выходе из реактора, то вместо уравнения (6) будем иметь:

$$\sum_{i \in I} f_i = \sum_{i \in I} f_{Ri} \alpha_R = \alpha_R, \quad (8)$$

т.е. массовая доля рециркулята будет равна сумме массовых долей компонентов сырья на выходе из реактора. Здесь  $I$  - множество индексов всех компонентов сырья.

В зависимости от того, какие из возможных пяти составов, характеризующих процесс с рециркуляцией ( $f_0$ ,  $f^0$ ,  $f$ ,  $f_R$ ,  $f_{np}$ ), нам заданы, пределы возможного изменения  $\alpha_R$  будут различными.

Вектор состава потока на выходе из реактора, до его разделения на отводимый и рециркулируемый потоки, определяется решением системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс, поэтому считается известным. Воспользовавшись ограничениями (5-7), определяли пределы варьирования  $\alpha_R$  для различных случаев при заданном составе на входе в реактор ( $f_i^0$ ,  $i = \overline{1, N}$ ). Они оказались равными:

$$1. \quad 1 - \min \left\{ \frac{f_i}{f_{np.i}} \right\} \leq \alpha_R \leq 1 - \max \left\{ \frac{f_i - f_i^0}{f_{np.i}} \right\}, \quad (9)$$

если известны все  $f_{np.i}$  и выполняются условия:

$$f_{np.i} \geq 0, \quad \sum_i f_{np.i} = 1, \quad i = \overline{1, N};$$

$$2. \quad 0 \leq \alpha_R \leq \min \left\{ \frac{f_i^0}{f_{Ri}}, \frac{f_i}{f_{Ri}} \right\}, \quad (10)$$

если известны все  $f_{Ri}$  и выполняются условия:

$$f_{Ri} \geq 0, \quad \sum_i f_{Ri} = 1, \quad i = \overline{1, N};$$

$$3. \quad 1 - \min \left\{ \frac{f_i^0}{f_{oi}} \right\} \leq \alpha_R \leq 1 - \max \left\{ \frac{f_i - f_i^0}{f_{oi}} \right\}, \quad (11)$$

если известны все  $f_{oi}$  и выполняются условия:

$$f_{oi} \geq 0, \quad \sum_i f_{oi} = 1, \quad i = \overline{1, N};$$

$$4. \max \left\{ \begin{array}{l} 1 - \min_{i \in I_1} \left\{ \frac{f_i^o}{f_{oi}} \right\} \\ 0 \\ 1 - \min_{i \in I_3} \left\{ \frac{f_i}{f_{np,i}} \right\} \end{array} \right\} \leq \alpha_R \leq \min \left\{ \begin{array}{l} 1 - \max_{i \in I_1} \left\{ \frac{f_i - f_i^o}{f_{oi}} \right\} \\ \min_{i \in I_2} \left\{ \frac{f_i^o}{f_{ri}}, \frac{f_i}{f_{ri}} \right\} \\ 1 - \max_{i \in I_3} \left\{ \frac{f_i - f_i^o}{f_{np,i}} \right\} \end{array} \right\} \quad (12)$$

для более общего случая, когда кроме полностью заданных составов потоков  $f^o$  и  $f$  задан не весь состав одного из трех оставшихся потоков, а массовые доли одного или нескольких компонентов в потоках  $f^o$ ,  $f_R$  и  $f_{np}$ :

$$\begin{array}{ll} f_{oi} \geq 0 & \text{для } i \in I_1, \\ f_{ri} \geq 0 & \text{для } i \in I_2, \\ f_{np,i} \geq 0 & \text{для } i \in I_3, \end{array}$$

причем  $I_1 + I_2 + I_3 = I$ , где  $I$  - множество всех компонентов системы.

Если кроме состава потока на выходе из реактора задан состав любого другого потока, то, проводя аналогичные рассуждения, можно определить пределы возможного изменения  $\alpha_R$ , соответствующие каждому конкретному случаю.

Выбрав численное значение  $\alpha_R$  в соответствующих каждому случаю пределах его изменения, определяли неизвестные массовые доли компонентов по уравнениям материальных балансов (5) и (6).

Полученные выражения (9)-(12) носят общий характер и могут быть использованы для любого процесса с рециркуляцией.

### Исследование и оптимизация процесса дегидрирования этана с обратной связью при одинаковых составах сырья и рецикулята

Первоначальное исследование проводили, считая, что составы рецикулята и свежей загрузки совпадают:  $f_R = f^o$ . Сначала для упрощения расчетов количество рециркулируемого потока выбирали таким образом, чтобы оно удовлетворяло следующему условию - количество рецикулята ( $g_R$ ) равно количеству всего непрореагировавшего этана на выходе из реактора ( $g_{C_2H_6}$ ):  $g_R = g_{C_2H_6}$ , откуда:

$$\alpha_R = f_{C_2H_6}, \quad (13)$$

что вытекает также из уравнения (8). При этом условии неравенство (10), которому должна удовлетворять  $\alpha_R$  в рассматриваемом случае, заведомо выполняется.

В качестве сырья использовали углеводородную смесь следующего состава (в мольных %):  $C_2H_6$  - 78,667;  $C_2H_4$  - 1,750;  $C_3H_6$  - 2,000;  $C_3H_8$  - 0,916;  $H_2O$  - 16,667. Диаметр и длина трубчатого реактора, а также давление на входе в него брались соответственно равными:  $d = 0,102/0,114$  м,  $L = 200$  м,  $P_0 = 4,5$  ата.

Принимая в первой задаче в качестве варьируемых переменных температуру смеси на входе в реактор  $T_0$  ( $^{\circ}K$ ) и количество общей загрузки  $g^o$  (кг/час) при ограничениях:

$$700 \leq T_0 \leq 900; \quad 2000 \leq g^o \leq 4400,$$

а за критерий оптимальности максимум абсолютного выхода этилена, при поиске оптимальных условий проведения процесса пользовались модифицированным методом Гаусса-Зейделя поочередного обхода переменных с применением мето-



да Фибоначчи на каждом шагу поиска.

Максимальный выход этилена - 1140 кг/час достигался при следующих значениях параметров:  $T_0 = 900^\circ\text{K}$ ;  $g^\circ = 3930$  кг/час. Найденную температуру принимали за исходную температуру смеси в большинстве дальнейших расчетов.

Беря в качестве основной варьируемой переменной количество общей загрузки, проводили исследование процесса при различных технологических режимах. При этом пользовались двумя критериями оптимальности: максимум абсолютного выхода этилена и максимум его относительного выхода на свежее углеводородное сырье.

Результаты оптимизации процесса дегидрирования этана с изменением коэффициента рециркуляции ( $K_R$ ) при переменных по длине реактора температуре и давлении приведены на рис. I.

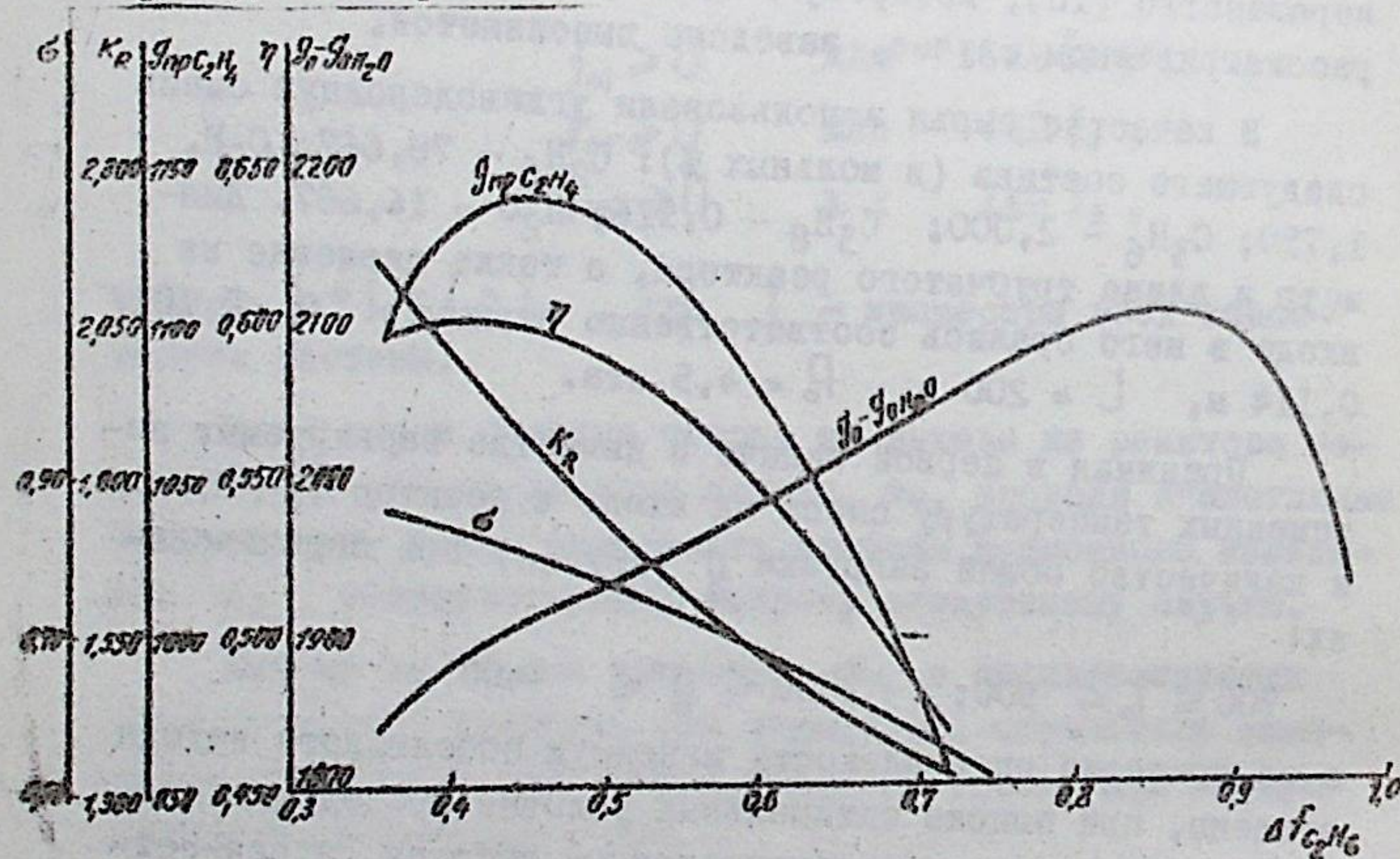


Рис. I. Зависимость  $g_{pr.C_2H_4}$ ,  $\eta$ ,  $g_0 - g_{H_2O}$ ,  $K_R$  и  $\beta$  от степени превращения этана при переменных температуре и давлении.

Из рисунка видно, что при проведении процесса с рециркуляцией уменьшение глубины превращения процесса ( $\Delta f_{C_2H_6}$ ) приводит к росту как абсолютного ( $g_{pr.C_2H_4}$ ), так и относительного ( $\eta$ ) выходов этилена. При определенных степенях превращения оба критерия достигают своих максимальных значений, после которых дальнейшее уменьшение конверсии ведет к убыванию обеих величин. Уменьшение глубины превращения процесса с 72 (для пиролиза этана обычно принятыми в промышленности считаются 65-75%) до 45% увеличивает выход этилена с 954 до 1140 кг/час, т.е. на 20%. Меньшей степени превращения соответствует большее количество непрореагировавшего этана на выходе из реактора и поэтому большая доля рециркулируемого потока. Увеличение же количества рециркулянта приводит к тому, что расход свежего углеводородного сырья уменьшается. Вследствие этого относительный выход этилена на пропущенное свежее углеводородное сырье при меньших глубинах превращения оказывается выше. Максимального значения (60%) он достигает при степени превращения 0,42, в то время как при  $\Delta f_{C_2H_6} = 0,72$  он составляет всего 46%. При небольших глубинах превращения сокращается время пребывания реактантов в зоне реакции, вследствие чего селективность основной реакции ( $\beta$ ) возрастает; это, в свою очередь, ведет к росту выхода целевого продукта.

Таким образом, работая на небольших степенях превращения и применяя при этом рециркуляцию непрореагировавшего сырья, мы, с одной стороны, добиваемся повышения селективности процесса при одновременном увеличении выработки этилена, а с другой стороны, уменьшаем скорости побочных реакций, приводящих к чрезмерному отложению кокса на стенках трубы. Уменьшение же коксования приводит к удлинению времени пробега установки, что существенно сказывается на суммарной выработке продукта за длительный отрезок времени.

Сравнение результатов исследования процесса в изобарическом, изотермическом, изотермо-изобарическом режимах, а также с изменяющимися по длине реактора температурой и давлением показало, что в случае, когда температура и давление постоянны, абсолютный выход целевого продукта и расход свежего углеводородного сырья с уменьшением степени превращения монотонно растут и достигают своего максимума при степени превращения, равной нулю. Изменение же температуры по длине реактора, а также изменение давления сказываются на характере изменения расхода сырья и выхода целевого продукта. С уменьшением степени превращения расход сырья может иметь несколько экстремальных точек, выход же целевого продукта (как абсолютный, так и относительный) проходит через один максимум.

Для выяснения роли давления - важного фактора, влияющего на выход этилена, проводили расчеты в довольно широком диапазоне изменения этого параметра:  $3,0 \leq P_0 \leq 5,0$  (ата). Другим варьируемым параметром была общая загрузка, интервал изменения которой принимали равным:  $2800 \leq g^0 \leq 4100$  (кг/час). Как показали расчеты, снижение давления на входе в реактор благоприятствует увеличению выхода этилена, но до определенного предела, после которого дальнейшее снижение давления снижает и выход этилена, несмотря на то, что селективность процесса продолжает возрастать. Для каждой загрузки, начиная с  $g^0 = 3600$  кг/час, существует свое оптимальное начальное давление, при котором выход этилена достигает максимальной величины. При этом с увеличением загрузки варьирование начальным давлением приводит к тому, что максимум выхода достигается при более высоких начальных давлениях, абсолютное же значение этого максимума снижается. При загрузках ниже 3600 кг/час указанной картины не наблюдается: с увеличением давления конверсия этана растет, селективность же процесса снижается, вследствие

чего снижается и выход этилена. Очевидно, для этих загрузок максимум выхода этилена достигается при более низких начальных давлениях. Однако при фиксированной длине змеевика ( $L = 200$  м) более низкое давление оказывается недостаточным для преодоления гидравлического сопротивления всей трубы.

Если при любом одинаковом для всех загрузок начальном давлении проследим за изменением выхода этилена с увеличением общей загрузки, то увидим, что каждый раз наблюдается та же картина, что в первоначальном исследовании при  $P_0 = 4,5$  ата, т.е. с увеличением общей загрузки выход этилена достигает своего максимума при определенной степени превращения, после чего начинает падать. При этом с увеличением начального давления варьирование загрузками приводит к тому, что, во-первых, значение указанного максимума снижается, во-вторых, он смещается в сторону более высоких загрузок, или более низких степеней превращения. Наибольший максимум абсолютного выхода этилена в рассматриваемой задаче достигается при следующих значениях варьируемых параметров:  $g^0 = 3000$  кг/час;  $P_0 = 3,3$  ата и составляет 1166 кг/час.

В предыдущих исследованиях не принималась во внимание величина давления на выходе из реактора, хотя она не может быть произвольной: давление на выходе из печи должно быть достаточным для преодоления гидравлического сопротивления в последующей аппаратуре. Исходя из этого соображения, рассматривали следующую задачу: найти максимум выхода этилена, используя в качестве варьируемой переменной общую загрузку (в интервале изменения  $2800 \leq g^0 \leq 5000$  кг/час) при ограничении на конечное давление:  $P_k = 1,96$  ата. Оптимальной в смысле выхода целевого продукта оказалась загрузка 3600 кг/час. Выход этилена при этом составлял 1144 кг/час, соответствующее давле-



ние на входе  $P_0 = 4,23$  ата. По сравнению со случаем одинакового для всех загрузок начального давления основные показатели процесса в рассматриваемой задаче оказались лучше.

Было проведено также исследование влияния температуры на процесс пиролиза при следующих ограничениях на варьируемые параметры:  $2200 \leq g^\circ \leq 4400$  (кг/час);  $700 \leq T_0 \leq 900$  ( $^\circ\text{K}$ ).

Результаты расчетов показали, что для каждой загрузки, начиная с  $g^\circ = 2800$  кг/час, повышение начальной температуры до некоторого предела способствует росту выхода этилена. Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что вторичные реакции начинают преобладать над скоростью первичной реакции распада, вследствие чего выход этилена снижается. С ростом загрузки максимум выхода этилена соответствует более высокой температуре на входе в реактор. Для загрузок ниже 2800 кг/час указанный максимум соответствует, очевидно, более низким входным температурам, чем нижний предел рассматриваемого интервала изменения  $T_0$ .

При одинаковой для всего интервала загрузок входной температуре зависимость выхода этилена (абсолютного и относительного) от загрузки также проходит через максимум, причем, с увеличением температуры этот максимум достигается при более высокой загрузке, и значение его увеличивается.

До сих пор мы исследовали протекание процесса в трубчатом реакторе длиной 200 м и диаметром труб 0,102 м, в который смесь поступала одним потоком. Нами была поставлена также задача исследовать эффективность работы трубчатого реактора того же диаметра при условии разбивки его на два параллельных потока. Турбулент-

ность при этом остается достаточно высокой, что дает нам право сохранить предположение о проведении процесса в системе идеального вытеснения.

Выбирая в качестве варьируемой переменной общую производительность реактора, каждый раз соблюдали условие равенства ее значений в однопоточной и двухпоточной системах.

На рис.2 представлены результаты оптимизации процесса в обоих случаях. Сопоставляя указанные результаты, приходим к выводу, что во всем рассмотренном интервале изменения конечной степени превращения процесс дегидрирования этана целесообразно проводить, разбивая материальный поток на две равные части, т.е. фактически беря два параллельных змеевика длиной по 100 м каждый вместо однопоточного 200-метрового змеевика. При этом максимальные значения абсолютного выхода этилена и выхода этилена на пропущенное свежее углеводородное сырье превышают максимальные значения указанных критериев однопоточной системы на 2,7 и 3,4% соответственно.

Для исследования процесса с экономической точки зрения был введен новый критерий оптимальности — так называемая функция дохода. Детальное выражение функции дохода  $\Phi$  сопряжено с большими трудностями, так как требует знания конкретной схемы региона, в котором осуществляется процесс пиролиза, а также законов изменения капитальных вложений, эксплуатационных затрат, амортизационных отчислений и других побочных расходов в зависимости от изменения общей загрузки системы. Поэтому в выражение  $\Phi$  включили затраты на основные узлы процесса, а именно — на узел разделения пирогаза и на перекачку рециркулируемого

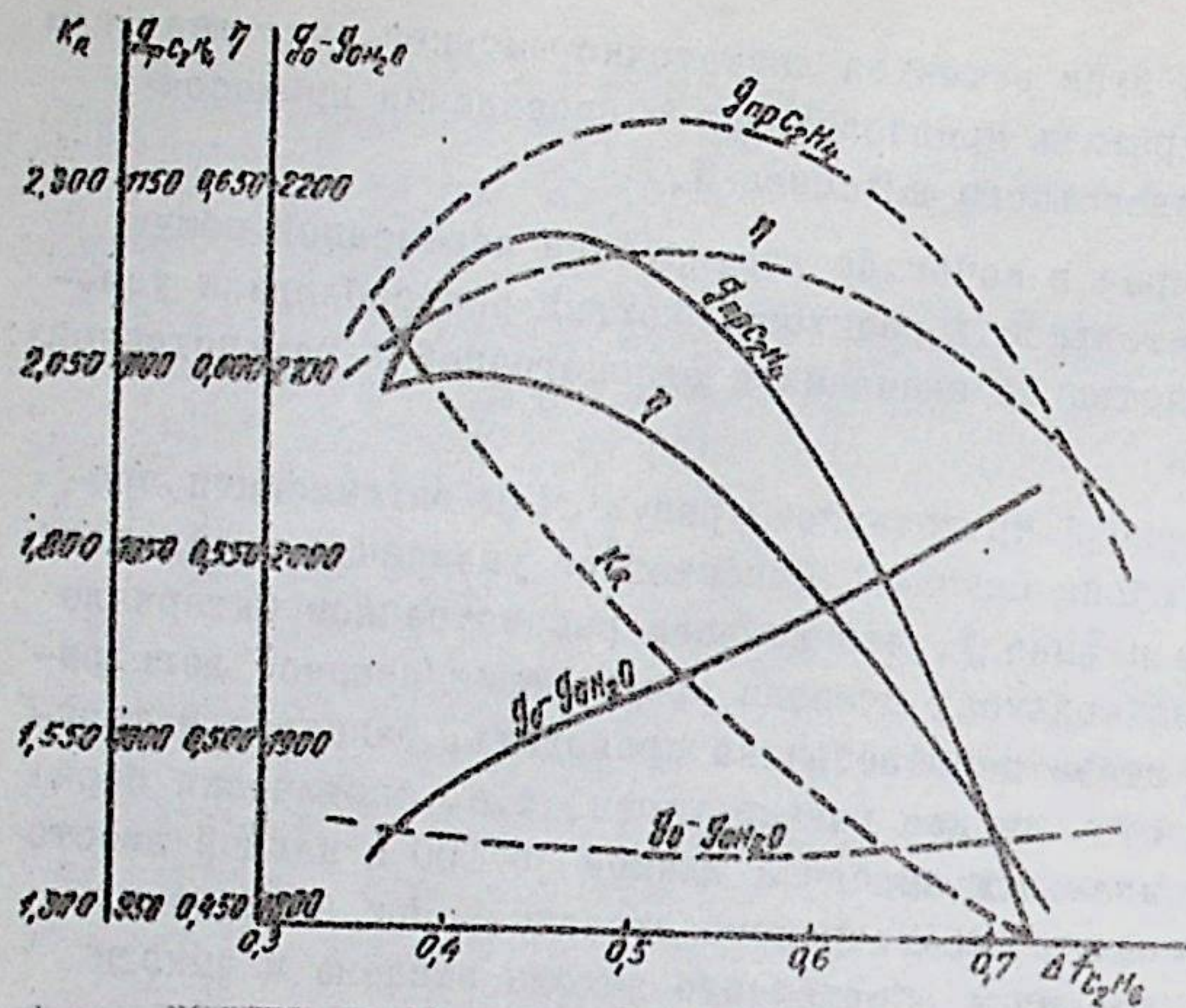


Рис. 2. Сравнение  $g_{pr,C_2H_4}$ ,  $\eta$ ,  $g_0 - g_{0H_2O}$  и  $K_R$  для однопоточной (сплошные линии) и двухпоточной (пунктирные линии) систем.

потока обратно в пиролизный реактор, а также затраты на сырье и эксплуатационные расходы; последние для простоты принимали постоянными:

$$\Phi = \sum g_{pr,i} C_{pr,i} - C_0 g_0 - [C_1 - a(g^\circ - g_{разд.})] \alpha_R^2 g^\circ - [C_2 - b(g_R - g_{пер.})] g_R - P, \quad (14)$$

где  $C_{pr,i}$  - стоимость  $i$  т.  $i$ -го компонента в отводимых продуктах;  $g_{pr,i}$  - массовая скорость  $i$ -го продукта;  $C_0$  - стоимость  $i$  т. сырья;  $g_0$  - массовая скорость свежей загрузки (сырья);  $g^\circ$  - массовая скорость пирогаза, вышедшего из реактора и идущего на разделение;  $g_{разд.}$  - условная мощность раздельной системы;  $C_1$  - стоимость разделения  $i$  т. пирогаза при  $g_{разд.}$ ;  $g_{пер.}$  - условная мощность перекачной системы;  $C_2$  - стоимость перекачки  $i$  т. рециркулята при  $g_{пер.}$ ;  $a, b$  - масштабные постоянные коэффициенты;  $P$  - эксплуатационные затраты. Предлагаемое выражение для функции дохода имеет чисто иллюстративный характер.

Доля рециркулята  $\alpha'_{Ropt}$ , при которой функция дохода максимальна, определялась из выражения:

$$\alpha'_{Ropt} = \frac{C_0 - \sum f_{pi} C_{pr,i} - C_2 - b g_{пер.}}{2[C_1 - (a+b)g^\circ + a g_{разд.}]} \quad (15)$$

Так как возможная доля рециркулята должна находиться в пределах  $\alpha_{Rmin} \leq \alpha_R \leq \alpha_{Rmax}$ , то в общем случае оптимальная доля рециркулята равна:

$$\alpha_{Ropt} = \begin{cases} \alpha_{Rmax}, & \text{если } \alpha'_{Ropt} > \alpha_{Rmax} \\ \alpha_{Rmin}, & \text{если } \alpha'_{Ropt} < \alpha_{Rmin} \\ \alpha'_{Ropt}, & \text{если } \alpha_{Rmin} \leq \alpha'_{Ropt} \leq \alpha_{Rmax}, \end{cases} \quad (16)$$

где  $\alpha_{Rmin}$ ,  $\alpha_{Rmax}$  - соответственно нижняя и верхняя границы возможного изменения  $\alpha_R$ .

В табл. I приведены результаты оптимизации по всем трем критериям оптимальности при проведении процесса на оптимальной для каждой загрузки доле рециркулянта и при следующих значениях параметров:  $P_0 = 4,5$  ата,  $T_0 = 900^\circ\text{K}$ ,  $3000 \leq Q \leq 4400$  (кг/час). Как видим, здесь опять подтверждаются выводы о преимуществах ведения процесса с рециркуляцией на меньших по сравнению с принятыми в промышленности глубинах превращения.

Для того, чтобы выяснить, как изменятся основные показатели процесса при изменении состава поступающего на пиролиз сырья, проводили исследование, используя в качестве сырья уже не смесь углеводородов, а практически чистый этан. При этом параметры процесса сохраняли такими же, как в случае углеводородной смеси.

При сравнении указанных случаев учитывали количество образованного в рециркуляционной системе этилена, равное разности между количеством образованного только при реакциях этилена и количеством его в рециркуляционном потоке. При этом системой называли реактор с рециркуляционной петлей, рассматривая их как единое целое, т.е. принимая во внимание только вход в систему и выход из нее. В случае, когда сырьем служит этан, количество образованного в рециркуляционной системе этилена совпадает с абсолютным выходом его, в случае же углеводородной смеси они отличаются друг от друга на количество этилена в свежей загрузке. Поэтому сравнивать в обоих случаях абсолютные выходы этилена было бы неверно.

Аналогично вместо прежнего понятия относительного выхода этилена пользовались при сравнении отношением количества образованного в системе этилена к свежему углеводородному сырью, которое в случае использования этана в качестве сырья совпадало с величиной

Таблица I. Результаты оптимизации процесса пиролиза этана с рециркуляцией при работе на оптимальной доле рециркулянта

Общая загрузка реактора, кг/час	Свежее углеводородное сырье, кг/час	Глубина превращения за один проход	Оптимальная доля рециркулянта	Функция дохода, тыс. руб./год	Абсолютный выход этилена, кг/час	Выход этилена на пропущенное свежее углеводородное сырье, %
3000	1920	0,716	0,2842	224,3	951	49,5
3415	1747	0,572	0,4278	279,8	1093	62,5
3700	1746	0,500	0,4724	290,0	1129	64,7
3800	1756	0,478	0,4832	290,7	1134	64,6
3930	1764	0,451	0,4981	289,7	1137	64,5
4100	1763	0,418	0,5190	285,4	1133	64,2
4200	1757	0,400	0,5322	281,0	1126	64,1
4400	1729	0,360	0,5606	264,8	1092	63,1

относительного выхода этилена на количество этана в свежей загрузке.

На первом этапе исследование проводили при условии равенства количества рециркулянта количеству непрореагировавшего этана. Сравнение результатов оптимизации рассматриваемых случаев говорит о преимуществах использования этана в качестве сырья для пиролиза: избирательность процесса при этом оказывается выше, затраты же сырья для достижения одной и той же степени превращения - ниже, чем в случае углеводородной смеси, вследствие чего выходы целевого продукта (абсолютный и относительный) оказываются более высокими.

В случае, когда сырьем для пиролиза служит этан, количество продуктового этилена не зависит от величины  $\alpha_R$ . Поэтому для более полного использования сырья выгоднее всего послать на рециркуляцию весь непрореагировавший этан, т.е. работать на максимально возможной доле рециркулянта ( $\alpha_R = \alpha_{Rmax}$ ). При этом для сохранения в установившемся состоянии одного и того же количества общей загрузки реактора со свежим сырьем надо добавлять меньшее количество этана по сравнению с предыдущим случаем  $\alpha_R < \alpha_{Rmax}$ , что ведет к возрастанию величины относительного выхода этилена. Сравнение результатов оптимизации по третьему критерию оптимальности - функции дохода - показывает, что при одинаковых общих загрузках использование этана в качестве сырья для пиролиза дает существенно более высокие прибыли, чем использование углеводородной смеси (см. табл. 2).

Исследование и оптимизация процесса дегидрирования этана с обратной связью при неодинаковых составах сырья и рециркулянта

Рассмотрен случай, когда заданными являлись состав сырья и отличный от него состав общей загрузки на входе

Таблица 2. Сравнение результатов оптимизации процесса пиролиза этана с обратной связью для различных случаев его проведения при  $\alpha_R = \alpha_{Rmax}$

Общая загрузка реактора, кг/час	Одинаковые составы сырья и рециркулянта						Неодинаковые составы сырья и рециркулянта (сырье - этан, рециркулянт - углеводородная смесь)					
	углеводородная смесь			этан			углеводородная смесь			этан		
	Количество образзованного в системе этилена, кг/час	Отношение количества образзованного в системе этилена к свежому сырью, %	Функция дохода, тыс. руб/год	Количество образзованного в системе этилена, кг/час	Отношение количества образзованного в системе этилена к свежому сырью, %	Функция дохода, тыс. руб/год	Количество образзованного в системе этилена, кг/час	Отношение количества образзованного в системе этилена к свежому сырью, %	Функция дохода, тыс. руб/год	Количество образзованного в системе этилена, кг/час	Отношение количества образзованного в системе этилена к свежому сырью, %	Функция дохода, тыс. руб/год
3000	911	47,4	179,3	1007	57,1	248,2	914	47,7	216,8	1059	65,1	264,0
3415	1055	60,4	236,5	1107	68,8	285,1	1059	65,1	264,0	1095	71,1	274,7
3700	1092	62,5	247,6	1128	73,8	289,1	1101	72,8	275,5	1103	74,7	274,7
3800	1097	62,4	248,5	1129,5	75,2	288,1	1098	76,8	270,6	1092	78,1	266,5
3930	1100	62,3	247,8	1127	76,8	285,3	1092	76,8	270,6	1059	80,1	250,7
4100	1096	62,2	243,8	1118	78,7	279,1	1092	78,1	266,5			
4200	1090	62,0	239,7	1108	79,7	273,8						
4400	1056	61,1	224,3	1065	81,4	254,0						

в реактор. Требовалось выбрать такой состав рециркуляционного потока, который в сочетании с заданным составом сырья обеспечил бы требуемый состав общей загрузки реактора. Границы возможного изменения доли рециркулянта в рассматриваемом случае определялись из неравенства (II). Выбрав  $\alpha_R$  в указанных пределах, определяли массовые доли  $f_{ri}$  компонентов, которые необходимо послать на рециркуляцию полностью (при  $f_i = f_i^0$ ) или частично (при  $f_i > f_i^0$ ), чтобы обеспечить требуемый состав общей загрузки реактора:

$$f_{ri} = \frac{f_i}{\alpha_R} \quad (\text{при } f_i = f_i^0), \quad (I7)$$

$$f_{ri} = \frac{f_i^0 - (1 - \alpha_R) f_{oi}}{\alpha_R} \quad (\text{при } f_i > f_i^0) \quad (I8)$$

При различных составах сырья и общей загрузки (а, значит, и рециркулянта) выходы компонентов, поступающих в реактор, но отсутствующих в сырье, не зависят от величины  $\alpha_R$ :

$$g_{пр.i} = (f_i - f_i^0) g^0, \quad i \in I^- \quad (I9)$$

Для того, чтобы обеспечить требуемый состав на входе в реактор, на рециркуляцию эти компоненты нужно послать в количестве, равном количеству их в общей загрузке:  $g_{ri} = g_i^0$ .

Выходы же компонентов свежего сырья будут убывать с возрастанием  $\alpha_R$ :

$$g_{пр.i} = [f_i - f_i^0 + (1 - \alpha_R) f_{oi}] g^0, \quad i \in I^- \quad (20)$$

Выражение функции дохода в рассматриваемом случае неодинаковых составов сырья и рециркулянта примет вид:

$$\Phi = -(C - B) \alpha_R^2 + A_1 \alpha_R + D_1, \quad (21)$$

$$\text{где } A_1 = (C_0 - C_2 - \sum_i C_{пр.i} f_{oi} - b g_{пер.}) g^0,$$

$$B = b (g^0)^2,$$

$$C = [C_1 - a (g^0 - g_{раз.})] g^0,$$

$$D_1 = \sum_i g_i C_{пр.i} - [C_0 + \sum_i (f_i^0 - f_{oi}) C_{пр.i}] g^0 - P$$

Считая, что свежая загрузка представляет собой практически чистый этан, а общее питание реактора - углеводородную смесь указанного ранее состава, проводили сравнение результатов оптимизации процесса дегидрирования этана с обратной связью в рассматриваемом случае с результатами оптимизации его при одинаковых составах сырья и рециркулянта и использовании в качестве сырья этана и углеводородной смеси. Для сравнения взяты значения критериев оптимальности, полученные при расчете процесса на оптимальной для каждого случая и каждой загрузки доле рециркулянта.

Из таблицы 2 видим, что как с точки зрения выходов целевого продукта, так и с точки зрения прибыли от процесса, выгоднее вести процесс при одинаковых составах сырья и рециркулянта, используя в качестве сырья практически чистый этан. Однако затраты на разделение для получения чистого этана могут быть столь значительными, что окажется более выгодным использовать в качестве сырья углеводородную смесь. Вопрос об оптимальном составе поступающего на пиролиз сырья является задачей региональной оптимизации, поэтому в настоящей работе не рассматривался.

#### В ы ы о д ы

I. Установлено, что при фракционной рециркуляции доля рециркулянта не может выбираться произвольно, ибо при

этом могут возникнуть варианты, не имеющие физического смысла. В связи с этим были выведены формулы для определения пределов возможного изменения доли рециркулянта для различных случаев.

Предлагаемые формулы носят общий характер и могут быть использованы для любого процесса с рециркуляцией.

2. Составлена математическая модель процесса, отражающая особенности применения рециркуляции и позволяющая варьировать ранее не использованными рециркуляционными параметрами.

3. Найдены оптимальные условия проведения процесса с рециркуляцией при ограничении на варьируемые параметры:  $700 \leq T_0 \leq 900$  ( $^{\circ}\text{K}$ ),  $2000 \leq g^{\circ} \leq 4400$  (кг/час). При оптимизации использовался модифицированный метод Гаусса-Зейделя поочередного обхода переменных с применением метода Фибоначи на каждом шагу поиска.

4. Оптимизация процесса дегидрирования этана с изменением коэффициента рециркуляции при переменных по длине реактора температуре и давлении показала:

а) при проведении процесса с рециркуляцией уменьшение глубин превращения процесса по сравнению с реализуемыми в промышленности приводит к росту как абсолютного, так и относительного выходов целевого продукта;

б) при определенных степенях превращения оба критерия достигают своих максимальных значений; дальнейшее уменьшение конверсии ведет к убыванию обеих величин;

в) при небольших глубинах превращения сокращается время пребывания реактантов в зоне реакции, вследствие чего селективность основной реакции возрастает;

г) уменьшение глубины превращения этана уменьшает скорость побочных реакций, приводящих к чрезмерному отложению кокса на стенках трубы, уменьшение же коксования приводит к удлинению времени пробега установки.

5. Оптимизация процесса при использовании в качестве критерия оптимальности функции дохода подтвердила необходимость проведения процесса с рециркуляцией на небольших глубинах превращения и установила наилучшие значения последних для различных случаев.

6. Сравнение результатов исследования процесса при различных технологических режимах показало, что с уменьшением степени превращения расход свежего сырья может иметь несколько экстремальных точек, в то время как кривые выходов целевого продукта проходят через один максимум.

7. Найдены оптимальные для каждой загрузки значения давления и температуры на входе в реактор, при которых выход этилена достигает максимальной величины.

8. Установлено, что процесс дегидрирования этана целесообразно проводить, разбивая материальный поток на две равные части, т.е. фактически беря два змеевика длиной по 100 и каждый вместо однопоточного 200-метрового змеевика. При этом наблюдается повышение выходов этилена и селективности процесса.

9. Исследования, проведенные для случаев одинаковых и неодинаковых составов сырья и рециркулянта, показали, что как с точки зрения прибыли, так и с точки зрения выходов целевого продукта, эффективность процесса возрастает с увеличением содержания этана в сырье и рециркулянте.

Основное содержание диссертации доложено на семинаре отдела "Научные основы инженерной химии" в апреле 1971г. и опубликовано в следующих работах:

И. М.Ф.Нагиев, Р.А.Махмудзаде, А.М.Гусейнова. Азерб.хим. журнал, № 6, 3, 1968.



2. М.Ф.Нагиев, А.М.Гусейнова, Р.А.Махмудзаде. Азерб.хим. журнал, № 3, 3, 1969.
3. М.Ф.Нагиев, А.М.Гусейнова, Р.А.Махмудзаде. Азерб.хим. журнал, № 3, 3, 1970.
4. М.Ф.Нагиев, А.М.Гусейнова, Р.А.Махмудзаде. Азерб.хим. журнал, № 4, 3, 1970.
5. М.Ф.Нагиев, А.М.Гусейнова. Труды ИТПХТ АН Азерб.ССР, I, 72, Баку, 1970.