



university

Тюменский
индустриальный
университет

РУКОВОДИТЕЛЬ:

**Дерюгина Ольга
Павловна**

ВЫПОЛНИЛ:

**Зарбиев Альберт
Раилевич**

РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ГЕКСАНА

17 мая 2021

www.tyuiu.ru

Цель курсовой работы – изучение ключевых параметров процесса пиролиза гексана сбор и обработка информации по процессу пиролиза, а также расчёт материального и теплового баланса.

Задачи:

1. Теоретическая часть

1. Провести сбор необходимой информации по процессу пиролиза гексана
2. Провести анализ и обработку собранной информации и написать литературный обзор

2. Практическая часть

1. Рассчитать основных термодинамических показателей процесса пиролиза гексана
2. Рассчитать материальный баланс процесса пиролиза гексана производительностью 140 кмоль/час
3. Рассчитать тепловой баланс процесса пиролиза гексана (двумя способами)

3. Сделать выводы о проделанной курсовой работе

ПИРОЛИЗ

Пиролиз (слово образовано от греческих производных элементов *pyro* «огонь») – эндотермический процесс термического разложения углеводородов при повышенных температурах в инертной атмосфере, важное значение в этом процессе имеет утилизация тепла горячих газов.

Этот процесс широко используется в химической промышленности, например, для производства этилена, пропилена, многие формы углерода и другие химические вещества из нефти.



ФАКТОРЫ ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА

ТЕМПЕРАТУРА

- *определяет степень превращения исходных веществ по реакциям и распределение продуктов пиролиза*

ВРЕМЯ КОНТАКТА

- *время нахождения вещества в змеевике при температуре протекания реакции с максимальной скоростью*

ДАВЛЕНИЕ

- *оказывает влияние на равновесие реакции пиролиза*

ПИРОЛИЗ

В промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах 800—900 °С и при давлениях, близких к атмосферному:

- 1) на входе в нагреваемый трубопровод — пирозмеевик ~0,3 МПа
- 2) на выходе из него — 0,1 МПа избыточного давления
- 3) установка ЗИА для снижения полимеризации олефинов (неконтролируемой)



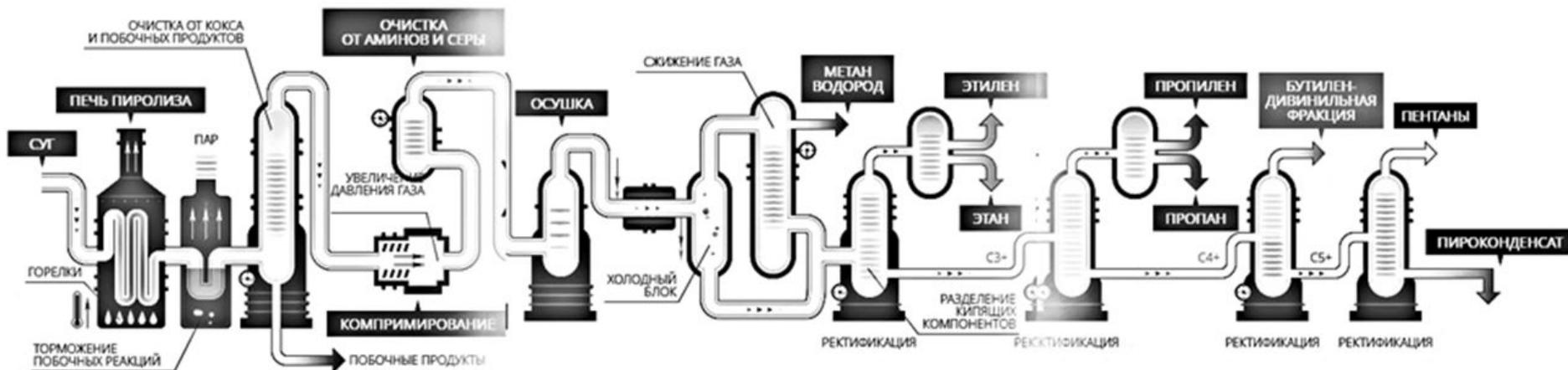
Химизм:



Механизм: Пиролиз протекает по свободно-радикальному механизму и, как все цепные процессы, включает три основные стадии: инициирование, продолжение и обрыв цепи.

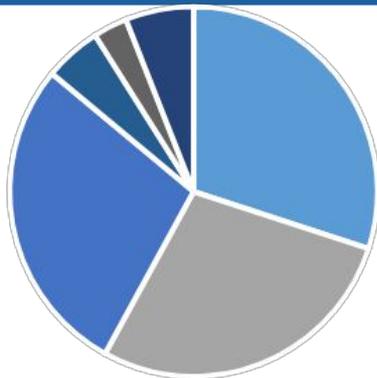


СХЕМА ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА СУГ



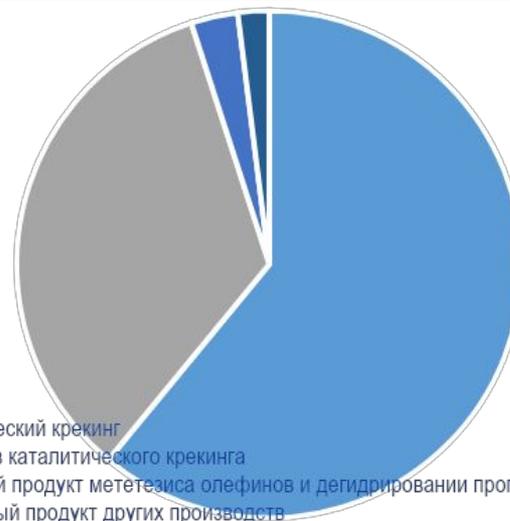
Сжиженный углеводородный газ (СУГ) — это углеводороды или их смеси, которые при нормальном давлении и температуре окружающего воздуха находятся в газообразном состоянии, но при увеличении давления на относительно небольшую величину без изменения температуры переходят в жидкое состояние.

РЫНОК ПРОПИЛЕНА



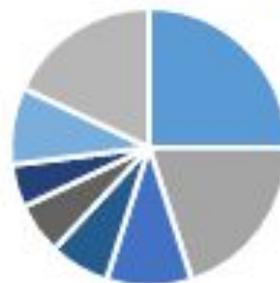
- Азия
- Северная Америка
- Западная Европа
- Южная Америка
- СНГ
- Ближний Восток

ПРОИЗВОДСТВО ПРОПИЛЕНА



- Термический крекинг
- Из газов каталитического крекинга
- Целевой продукт мететезиса олефинов и дегидрировании пропана
- Побочный продукт других производств

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА



- Пленки
- Тара и упаковка
- Автомобилестроение
- Мебель
- Искусственные гранулы
-

Обрыв цепи:

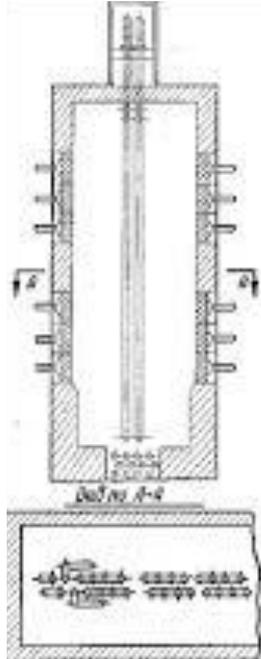


или

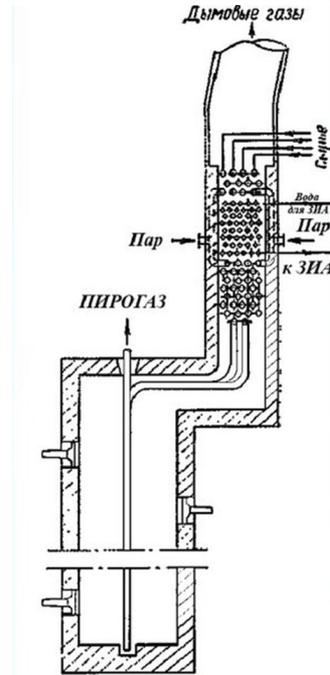


Анализ химизма и механизма реакций показывает, что особое внимание следует обратить на две группы реакций: Инициирование, Расходование олефинов.

РЕАКТОРЫ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ГЕКСАНА

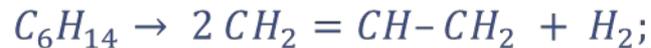


Печь с вертикальным змеевиком конструкции Гипрокаучук



Печь фирмы Lummus типа SRT-I

СУММАРНЫЕ НЕЗАВИСИМЫЕ РЕАКЦИИ



МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС

Компонент	M, кг/моль	Исходная смесь		Реакционная масса	
		кмоль/час	кг/час	кмоль/час	кг/час
C ₆ H ₁₄	86,1772	140	12064,8	52,1544	4494,5235
CH ₂ =CH ₂	28,0538			125	3506,725
CH ₂ =CH-CH ₃	42,0806			22	925,7732
C ₄ H ₈	56,1075			16	897,72
C ₄ H ₆	54,0916			6	324,5496
C ₂ H ₂	26,1075			15	391,6125
C ₆ H ₆	78,1136			2,5	195,284
C ₄ H ₁₀	58,1234			2	116,2468
C ₃ H ₈	44,0965			7	308,6755
C ₂ H ₆	30,0696			12	360,8352
CH ₄	16,0428			25	401,07
H ₂	2,0159			70,3332	141,7847
Σ		140	12064,8	354,9876	12064,8

$$X_{C_6H_{14}} = 62,7469 \%$$

$$\Phi_{CH_2=CH_2}^{C_6H_{14}} = 0,4744$$

$$\Phi_{CH_2=CH-CH_3}^{C_6H_{14}} = 0,1253$$

$$\Phi_{C_4H_8}^{C_6H_{14}} = 0,1214$$

$$\Phi_{C_4H_6}^{C_6H_{14}} = 0,0455$$

$$\Phi_{C_2H_2}^{C_6H_{14}} = 0,0569$$

$$\Phi_{C_6H_6}^{C_6H_{14}} = 0,0285$$

$$\Phi_{C_4H_{10}}^{C_6H_{14}} = 0,0152$$

$$\Phi_{C_3H_8}^{C_6H_{14}} = 0,0398$$

$$\Phi_{C_2H_6}^{C_6H_{14}} = 0,0455$$

$$\Phi_{CH_4}^{C_6H_{14}} = 0,0475 \quad \Sigma = 1$$

РАСЧЁТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Константа равновесия связана с энергией Гиббса химической реакции уравнением:

$$-\Delta G_T^0 = R \cdot T \cdot \ln K_T^P$$

Для расчета необходимо найти среднее мольное изменение энергии Гиббса, используя

формулы:

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \\ \Delta H_{298}^0 &= \sum_j \nu_j \cdot \Delta H_{j\text{обp},298}^0 - \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{i\text{обp},298}^0 \\ \Delta S_{298}^0 &= \sum_j \nu_j \cdot \Delta S_{j,298}^0 - \sum_i \nu_i \cdot \Delta S_{i,298}^0 \\ K_{798}^P &= e\left(\frac{-\Delta G_{798}^0}{RT}\right) = e\left(\frac{620,40}{8,3145 \cdot 798}\right) = 8,54 \cdot 10^{40}\end{aligned}$$

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ДРУГИМ СПОСОБОМ

По константам равновесия образования индивидуальных соединений из простых веществ:

$$\lg K_T^p = \sum_j \nu_j \cdot \lg K_{\text{обp } j, T}^p - \sum_i \nu_i \cdot \lg K_{\text{обp } i, T}^p$$

Реагент			
C_6H_{14}	1	-0,131	-19,963
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	2	-10,966	-9,511
H_2	1	-16,67	0,61
		-38,471	91,611

РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИНВЕРСИИ ДАННОЙ РЕАКЦИИ

Принимая во внимание, что зависимость $\Delta G_f^0 = f(T)$ примерно до 1500 К имеет линейный характер, т.е.:

$$\Delta G_f^0 = a + b \cdot T$$

Зная стандартные мольные энергии Гиббса для реакции деструкции гексана при 298 К и 798 К

$$\Delta G_{298}^0 = 208,01 - 298 \frac{197,6}{1000} = 149,13 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{798}^0 = -462,71 - 798 \frac{197,6}{1000} = -620,40 \text{ кДж/моль}$$

Значения свидетельствуют, что реакция возможна при 798 К, и невозможна при 298 К. Можем найти коэффициенты а и b составив систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} a + 298 \cdot b = 149.13 \end{array} \right.$$

РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИНВЕРСИИ ДАННОЙ РЕАКЦИИ

Откуда $a = 71,96$; $b = -1,6$

Принимаем, что ΔG_f^0 в уравнении равно нулю, можем рассчитать температуру инверсии по формуле

:

$$0 = a + b \cdot T$$

Рассчитанное по уравнению температура инверсии равна $T = 432,01$ К, таким образом реакция протекает в прямом направлении при температуре $> 432,01$ К, и наоборот если температура ниже данной температуры инверсии.

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ МЕТОДОМ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	
		кДж/моль
CH_4	Исходное вещество	-74,85
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	Первичное замещение	-10,47
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Вторичное замещение (1,1)	-19,89
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{=CH}_3$	Замещение простой связи сложной (двойной, 1=2)	125,60
Энтальпия пропилена		19,79

Определим относительную погрешность нахождения ΔH_{298}^0 . Из справочной литературы

$\Delta H_{298(\text{срп.})}^0 = 20,41$ кДж/моль, тогда:

$$\Delta = \frac{20,41 - 19,79}{20,41} \cdot 100 = 3,03 \%$$

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ МЕТОДОМ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП

Структура молекулы после преобразования	Тип замещения	кДж/моль
CH_4	Исходное вещество	-74,85
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	Первичное замещение	-10,47
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Вторичное замещение (1,1)	-19,89
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{=CH}_3$	Замещение простой связи сложной (двойной, 1=2)	125,60
Энтальпия пропилена		19,79

Определим относительную погрешность нахождения ΔH_{298}^0 . Из справочной литературы

$\Delta H_{298(\text{срп.})}^0 = 20,41$ кДж/моль, тогда:

$$\Delta = \frac{20,41 - 19,79}{20,41} \cdot 100 = 3,03 \%$$

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС (1 МЕТОД)

Компонент	M, кг/моль	Исходная смесь				Реакционная масса			
		кмоль/час	кг/час			кмоль/час	кг/час		
C_6H_{14}	86,1772	140	12064,8	35,25	4935501	52,1544	4494,5235	35,25	1838629,19
$CH_2=CH_2$	28,0538					125	3506,725	110,63	13828572,4
$CH_2=CH-CH_3$	42,0806					22	925,7732	108,44	2385666,98
C_4H_8	56,1075					16	897,72	123,07	1969114,84
C_4H_6	54,0916					6	324,5496	218,68	1312087,11
C_2H_2	26,1075					15	391,6125	272,8	4092043,99
C_6H_6	78,1136					2,5	195,284	209,63	524066,55
C_4H_{10}	58,1234					2	116,2468	13,43	26858,18
C_3H_8	44,0965					7	308,6755	1,75	12246,39
C_2H_6	30,0696					12	360,8352	-10,86	-130266,91
CH_4	16,0428					25	401,07	-31,59	-789794,95
H_2	2,0159					70,3332	141,7847	23,68	1665320,49
Σ		140	12064,8		4935501	354,9876	12064,8		26734544

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС (2 МЕТОД)

Компонент	M, кг/моль	Исходная смесь		Реакционная масса		кДж/ моль	кДж
		кмоль/час	кг/час	кмоль/час	кг/час		
C_6H_{14}	86,1772	140	12064,8	52,1544	4494,5235		
$CH_2=CH_2$	28,0538			125	3506,725	215,74	-26968718,4
$CH_2=CH-CH_3$	42,0806			22	925,7732	205,30	-4516662,18
C_4H_8	56,1075			16	897,72	173,02	-2768456,42
C_4H_6	54,0916			6	324,5496	351,96	-2111773,01
C_2H_2	26,1075			15	391,6125	365,46	-5481983,55
C_6H_6	78,1136			2,5	195,284	269,08	-672708,481
C_4H_{10}	58,1234			2	116,2468	-26,94	53897,4755
C_3H_8	44,0965			7	308,6755	-55,43	388025,368
C_2H_6	30,0696			12	360,8352	-115,17	1382105,77
CH_4	16,0428			25	401,07	-343,19	8579807,54
H_2	2,0159			70,3332	141,7847		
Σ		140	12064,8	354,9876	12064,8		-21799043,39

Было детально рассмотрено процесс пиролиза на примере гексана с образованием ключевых продуктов реакции: пропилена, этилена, бутана, бутадиена и других.

Также изучен сам процесс в аспектах механизма (цепной свободно-радикальный) химизма реакций. Проработаны побочные реакции и условия снижения (ввода водяного пара) их выхода, а также полного предотвращения их появления.

Что касается расчетной части проведены все необходимые расчеты для наиболее полного описания процесса пиролиза гексана, были определены различные термодинамические параметры энтальпии, энтропии, а также температура инверсии, константа равновесия и многие другие.

Были составлены материальный и тепловой балансы процесса. Опираясь на исходные данные, мы рассчитали недостающие данные и на их основе построили материальный баланс процесса, определили селективности и степень конверсии сырья. Тепловой баланс при необходимой нам температуре мы определили двумя способами (общим и частным)..



university

Тюменский
индустриальный
университет

www.tyuiu.ru