

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₂-C₄

А.З.Таиров¹, А.М.Алиев¹, М.З.Керимов², М.А.Гасанов², А.М.Гусейнова¹,
З.А.Мамедов², Н.Р.Исмаилов²

¹Институт химических проблем национальной АН Азербайджана

²Завод "Этилен-Полиэтилен" концерна "Азеркимья", г. Сумгаит

На основе лабораторных исследований на заводе "Этилен-Полиэтилен" концерна "Азеркимья" была составлена суммарная стехиометрическая схема процесса пиролиза парафиновых углеводородов C₂-C₄ и соответствующая ей кинетическая модель с учетом рециркуляционных особенностей. Рассмотрены некоторые аспекты теории рециркуляции.

Процесс пиролиза бензина на Сумгаитском заводе "Этилен-Полиэтилен" концерна "Азеркимья" сопровождается рядом последовательно-параллельно протекающих химических превращений, в результате которых образуется большое количество продуктов (в том числе углеводороды C₂-C₄), некоторые из которых не находят своего дальнейшего применения.

С целью усовершенствования процесса и получения наилучшей прибыли от него необходимо выявить возможность наибольшего превращения части побочных продуктов в целевые (этилен + пропилен). Для этого полученная при пиролизе бензина этан-пропан-бутановая фракция направляется в газовую печь пиролиза с целью дополнительного получения целевых продуктов. Т.к. кроме этан-пропан-бутановой фракции, при пиролизе бензина образуется также бутилен, который в настоящее время просто посылается на хранение, то для возможности его использования в качестве сырья для пиролиза нами будет рассмотрен случай и его рециркуляции.

Первым этапом в этой работе является экспериментальное исследование кинетических закономерностей процесса и составление его стехиометрической схемы.

Процесс термического разложения углеводородов состоит из целого ряда элементарных реакций, протекающих в две стадии. Сначала протекают первичные реакции термического расщепления алканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных, числом атомов углерода и водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины, а также алканы подвергаются реакциям дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием метана, ацетилена, бензола и углерода. По-

следний, адсорбируясь на поверхности реактора, образует пиролизный кокс.

Учитывая сказанное и на основе проведенных лабораторных экспериментов, была предложена следующая стехиометрическая модель пиролиза парафиновых углеводородов C₂-C₄:

1. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{K_1} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$
2. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{K_2} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
3. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{K_3} n\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$
4. $\text{C}_4\text{H}_8 \xrightarrow{K_4} 2\text{C}_2\text{H}_4$
5. $\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{K_5} \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$
6. $\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{K_6} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$
7. $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 \xrightarrow{K_7} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$
8. $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{K_8} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
9. $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_4 \xrightarrow{K_9} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
10. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \xrightarrow{K_{10}} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$
11. $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{K_{11}} 2\text{CH}_4$
12. $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{K_{12}} \frac{1}{3} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$
13. $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{K_{13}} \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$
14. $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{K_{14}} 2\text{C} + 2\text{H}_2$
15. $2\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{K_{15}} \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$

Следующим этапом была разработка соответствующей этой схеме полной кинетической модели, в которой бы учитывались рециркуляционные параметры процесса, т.к. процесс проводится с рециркуляцией непрореагировавшего сырья. Она представлена уравнениями:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_1}{dl} &= -u^{-1}(\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3)n_1 \\
\frac{dn_2}{dl} &= -u^{-1}(\kappa_3 n_1 - \kappa_4 n_2) \\
\frac{dn_3}{dl} &= -u^{-1}n_3 \left(\kappa_5 + \kappa_6 + \kappa_7 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} \right) \\
\frac{dn_4}{dl} &= -u^{-1} \left(\kappa_1 n_1 + \kappa_6 n_3 - \kappa_{10} n_4 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} \right) \\
\frac{dn_5}{dl} &= -u^{-1} \left(\kappa_2 n_1 + \kappa_7 n_3 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} - \kappa_8 n_5 + \kappa_9 n_3 \frac{Pn_7}{RT \sum_i n_i} \right) \\
\frac{dn_6}{dl} &= -u^{-1} \left(\kappa_2 n_1 + 2\kappa_4 n_2 + \kappa_5 n_3 + \kappa_8 n_5 + \kappa_9 n_3 \frac{Pn_7}{RT \sum_i n_i} + \kappa_{10} n_4 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} - \right. \\
&\quad \left. - \kappa_{11} n_6 \left(\frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} \right)^2 - (\kappa_{12} + \kappa_{13} + \kappa_{14}) n_6 - 2\kappa_{15} n_6^2 \left(\frac{P}{RT \sum_i n_i} \right) \right) \\
\frac{dn_7}{dl} &= -u^{-1} \left(\kappa_1 n_1 + \kappa_5 n_3 + \kappa_7 n_3 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} + \kappa_{10} n_4 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} - \right. \\
&\quad \left. - \kappa_9 n_3 \frac{Pn_7}{RT \sum_i n_i} + 2\kappa_{11} n_6 \left(\frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} \right)^2 \right) \\
\frac{dn_8}{dl} &= -u^{-1} \left(\kappa_3 n_1 + \kappa_6 n_3 - \kappa_7 n_3 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} + \kappa_8 n_5 + \kappa_9 n_3 \frac{Pn_7}{RT \sum_i n_i} - \kappa_{10} n_4 \frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} - \right. \\
&\quad \left. - 2\kappa_{11} n_6 \left(\frac{Pn_8}{RT \sum_i n_i} \right)^2 + (\kappa_{12} + \kappa_{13} + 2\kappa_{14}) n_6 + \kappa_{15} n_6^2 \left(\frac{P}{RT \sum_i n_i} \right) \right) \\
\frac{dn_9}{dl} &= \frac{1}{3} u^{-1} \kappa_{12} n_6 \\
\frac{dn_{10}}{dl} &= u^{-1} \kappa_{15} n_6^2 \frac{P}{RT \sum_i n_i} \\
\frac{dn_{11}}{dl} &= u^{-1} \kappa_{13} n_6 \\
\frac{dn_{12}}{dl} &= 2 u^{-1} \kappa_{14} n_6
\end{aligned} \tag{1}$$

Здесь u – линейная скорость потока,
равная
$$u = \frac{V}{F} = \frac{\left(\sum_i n_i\right)RT}{FP}.$$

Для упрощения компоненты пирогаза переобозначены:

n_1 – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$; n_2 – $n\text{-C}_4\text{H}_8$; n_3 – C_3H_8 ; n_4 – C_3H_6 ;
 n_5 – C_2H_6 ; n_6 – C_2H_4 ; n_7 – CH_4 ; n_8 – H_2 ; n_9 –
 C_6H_6 ; n_{10} – C_4H_6 ; n_{11} – C_2H_2 ; n_{12} – C .

Определены кинетические константы модели. Т.к. процесс пиролиза фракции $\text{C}_2\text{-C}_4$ осуществляется с рециркуляцией непрореагировавшего сырья, то к кинетической модели добавляются уравнения рециркуляционных потоков [1]:

уравнение материального баланса для i -го компонента на входе в реактор:

$$f_i^0 = f_{0i}(1 - \alpha_R) + f_{Ri}\alpha_R, \quad (2)$$

уравнение материального баланса для i -го компонента на выходе из реактора:

$$f_i = f_{\text{пр}i} (1 - \alpha_R) + f_{Ri}\alpha_R, \quad (3)$$

Согласно теории рециркуляции, общая загрузка реактора g^0 определяется через массовую долю рециркулята α_R от общего потока на выходе из реактора и количества компонентов в свежей загрузке g_{0i} :

$$g^0 = \frac{1}{1 - \alpha_R} \sum_i g_{0i} \quad (4)$$

Соответственно текущее n_i и общее число молей $\sum_i n_i$ в кинетической модели определяются из выражений:

$$n_i = \frac{1}{1 - \alpha_R} \sum_i g_{0i} \alpha'_i + \Delta n_i \quad (5)$$

$$\sum_i n_i = \frac{1}{1 - \alpha_R} \sum_i g_{0i} \alpha'_i + \sum_i \Delta n_i \quad (6)$$

В работе [1] рассматривался процесс пиролиза парафиновых углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_3$, который, как это принято в промышленности, проводился в жестком режиме с целью достижения максимального превращения сырья за один проход (80-85%), что связано со значительным выходом побочных продуктов.

Целью данной работы является исследование процесса при использовании в качестве сырья для пиролиза смеси парафиновых углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ и олефинов C_4 , а также применение основных принципов теории рециркуляции [2], согласно которым, работая на относительно небольших степенях превращения (т.е. сокращая время пребывания реактан-

тов в зоне реакции) и применяя при этом рециркуляцию всего непрореагировавшего сырья, можно добиться, с одной стороны, повышения селективности процесса при одновременном увеличении выработки целевых продуктов, а с другой стороны - уменьшить скорости побочных реакций, приводящих к чрезмерному отложению кокса на стенках реактора, т.е. к сокращению длительности его работы.

При расчете любого процесса с рециркуляцией, естественно, возникает вопрос: какими должны быть количество и состав рециркуляционного потока, чтобы выбранный критерий оптимальности достигал своего экстремума. При фракционной рециркуляции состав рециркулята зависит от заданного состава сырья и требуемого состава на входе в реактор и при различных степенях превращения будет различным. Таким образом, при фракционной рециркуляции на величину α_R накладываются ограничения, которые можно получить из уравнений материального баланса на входе в реактор с рециркуляционной петлей и на выходе из него (из уравнений (2) и (3)) и неравенства $0 \leq \alpha_R \leq 1$ (7). Если имеет место чистое отделение непрореагировавшей части компонентов сырья от всей смеси на выходе из реактора, то вместо уравнения (3) будем иметь:

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

т.е. массовая доля рециркулята будет равна сумме массовых долей компонентов сырья на выходе из реактора. В зависимости от того, какие из возможных пяти составов, характеризующих процесс с рециркуляцией ($\bar{f}_0$, $\bar{f}^0$, $\bar{f}$, $\bar{f}_R$, $\bar{f}_{\text{пр}}$), нам заданы, пределы возможного изменения α_R будут различными.

Вектор состава потока на выходе из реактора $\bar{f}$ до его разделения на отводимый и рециркулируемый потоки определяется решением системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс, поэтому считается известным.

Воспользовавшись ограничениями (2, 3, 7), можно определить пределы варьирования α_R для различных случаев при заданном составе на входе в реактор ($f_i^0, i = \overline{1, N}$). Они будут равны:

$$1) \quad 1 - \min_i \left\{ \frac{f_i}{f_{\text{при}}} \right\} \leq \alpha_R \leq 1 - \max_i \left\{ \frac{f_i - f_i^0}{f_{\text{при}}} \right\}, \quad (9)$$

если известны все $f_{\text{при}}$ и выполняются условия:

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

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

если известны все f_{Ri} и выполняются условия:

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

для более общего случая, когда, кроме полностью заданных составов потоков $\bar{f}^0$ и $\bar{f}$, задан не весь состав одного из трех оставшихся потоков, а массовые доли одного или нескольких компонентов в потоках $\bar{f}_0$, $\bar{f}_R$ и $\bar{f}_{\text{при}}$:

$$f_{0i} \geq 0 \quad \text{для } i \in I_1,$$

$$f_{Ri} \geq 0 \quad \text{для } i \in I_2,$$

$$f_{\text{при}i} \geq 0 \quad \text{для } i \in I_3,$$

причем $I_1 + I_2 + I_3 = I$.

Выбрав численные значения α_R в соответствующих каждому случаю пределах его изменения, можно определить неизвестные массовые доли компонентов по уравнениям материальных балансов (2) и (3).

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

В дальнейшем будет разработана полная математическая модель промышленного процесса пиролиза парафиновых углеводородов C_2 - C_4 и олефинов C_4 с учетом вышеуказанных аспектов теории рециркуляции и проведена на ее основе оптимизация процесса.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

F – площадь поперечного сечения трубы, м;

f_i^0 – массовая доля i -го компонента в общей загрузке;

f_{0i} – массовая доля i -го компонента в свежей загрузке;

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

$$3) \quad 1 - \min_i \left\{ \frac{f_i^0}{f_{0i}} \right\} \leq \alpha_R \leq 1 - \max_i \left\{ \frac{f_i^0 - f_i}{f_{0i}} \right\}, \quad (11)$$

если известны все f_{0i} и выполняются условия:

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

f_{Ri} – массовая доля i -го компонента в рециркулянте;

f_i – массовая доля i -го компонента на выходе из реактора;

$f_{\text{при}i}$ – массовая доля i -го компонента в отводимом из реактора потоке;

$\bar{f}_0, \bar{f}^0, \bar{f}, \bar{f}_R, \bar{f}_{\text{при}}$ – векторы составов

потоков соответственно свежей и общей загрузок на выходе из реактора, рециркулянта и отводимых из реактора продуктов;

Γ – множество индексов всех компонентов сырья;

I – множество всех компонентов системы;

k_j – константа скорости j -ой реакции;

l – длина участка трубы, м;

$\bar{M}$ – средняя молекулярная масса пирогаза, кг/кмоль;

Δp_i – измененное в результате реакций число молей i -го компонента, кмоль/с;

P – текущее давление в системе, Па;

R – газовая постоянная, Па·м³/(кмоль К);

T – общая температура, К;

V – текущая объемная скорость, м³/с;

α'_i – мольная доля i -го компонента в поступающей на пиролиз смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев А.М., Таиров А.З., Гусейнова А.М., Калаушина Я.М., Шахтактинский Т.Н. // ТОХТ. 2004. Т. 38. № 6. С.693.
2. Нагиев М.Ф. Учение о рециркуляционных процессах в химической технологии. Баку: Азернешр. 1965.474с.

C₂-C₄ PARAFİN KARBOHİDROGENLƏRİNİN PİROLİZ PROSESİNİN KİNETİK TƏDQIQI***A.Z.Tairov, A.M.Əliyev, M.Z.Kərimov, M.Ə.Həsənov, A.M.Hüseynova, Z.A.Məmmədov, N.R.İsmaylov***

«Azərkimya» dövlət şirkətinin «Etilen-Polietilen» zavodunun mərkəzi laboratoriyasında aparılmış tədqiqatlar əsasında C₂-C₄ parafin karbohidrogenlərinin piroliz prosesinin stexiometrik sxemləri qurulmuş və ona uyğun olan kinetik model tərtib edilmişdir. Modeldə resirkulyasiyanın xüsusiyyətləri nəzərə alınmışdır. Resirkulyasiya nəzəriyyəsinin bəzi müddəalarına baxılmışdır.

***KINETIC ANALYSIS OF PYROLYSIS PROCESS FOR PARAFFIN
HYDROCARBONS C₂-C₄******A.Z.Tairov, A.M.Aliyev, M.Z.Kerimov, M.A.Gasanov, A.M.Guseynova, Z.A.Mamedov, N.R.Ismaylov***

On the basis of laboratory investigations at "Ethylen-Polyethilen" plant of "Azerichemistry" concern, there was drawn up a general stoichiometric scheme of the process of pyrolysis for paraffin hydrocarbons C₂-C₄ and corresponding kinetic model with due regard for recirculating peculiarities. Some aspects of recirculation theory have been examined.