

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОТОКЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ПРИ БЫСТРОМ СМЕШЕНИИ КОМПОНЕНТОВ

М. Г. Кталхерман¹, И. Г. Намятов²

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
ktalkherman@itam.nsc.ru

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Рассмотрена схема процесса автотермического пиролиза углеводородов в реакторе с быстрым смешением сырья с высокотемпературным потоком теплоносителя. Возможность реализации быстрого перемешивания потоков установлена в серии аэродинамических экспериментов на модельной установке, в ходе которых определена оптимальная геометрия смесителя для условий работы реактора пиролиза. Для проверки предложенной концепции спроектирован и изготовлен экспериментальный реактор. Приведена схема реактора пиролиза пропана. В качестве теплоносителя используются продукты сгорания водородовоздушной смеси. Полученные в экспериментах профили температур потока и концентрации вдуваемого вещества на срезе смесителя реактора согласуются с результатами измерений на модельной установке. Показано, что время смешения более чем на порядок меньше времени пребывания в реакторе, что позволит вести процесс в контролируемых условиях. Помимо экспериментальных исследований проведено тестирование нескольких детальных кинетических схем пиролиза углеводородов по результатам известных экспериментов. Приведены результаты кинетического расчета для условий работы экспериментальной установки.

Ключевые слова: высокотемпературный пиролиз, пропан, смешение, кинетическая схема.

ВВЕДЕНИЕ

Низшие олефины (этилен, пропилен) являются базовыми нефтехимикатами промышленного органического синтеза. Получают эти продукты в процессе пиролиза в трубчатом реакторе, находящемся в рабочем пространстве печи [1–3]. На вход в реактор поступает смесь сырья (этан, пропан, бутан, прямогонный бензин, газойль) с водяным паром. Температура смеси постепенно увеличивается за счет потока тепла со стенок труб, обогреваемых снаружи. В начале зоны реакции пиролиза температура смеси составляет ≈ 820 К, на выходе из реактора, где концентрация целевых продуктов максимальна, температура достигает значений $\approx 1050 \div 1200$ К, после чего пирогаз быстро охлаждается. Время пребывания в реакционной зоне зависит от вида сырья и температуры и составляет $0.1 \div 0.5$ с.

Несмотря на проводившиеся в течение многих лет мероприятия, способствовавшие увеличению эффективности процесса трубчатого пиролиза, он до сих пор характеризует-

ся большим энергопотреблением и недостаточно высоким выходом олефинов, причем возможности дальнейшего улучшения основных показателей практически исчерпаны. В этой связи представляет интерес продолжение исследований альтернативных (нетрадиционных) способов пиролиза, начатых в 70-х годах прошлого столетия. Одним из наиболее перспективных среди них, по нашему мнению, является высокотемпературный (автотермический) метод (см. [1–3]).

Давно известно, что повышение температуры процесса с одновременным уменьшением времени пребывания в реакционной зоне ведет к увеличению выхода низших олефинов. В рамках традиционного метода температуру реагирующего потока невозможно увеличить из-за ее ограничения по теплостойкости материала труб реактора. Однако это ограничение снимается, если процесс пиролиза идет в высокоэнтальпийном потоке теплоносителя, запаса тепла в котором достаточно для осуществления реакций пиролиза в диапазоне высоких температур. При этом стенки реактора могут быть охлаждаемыми.

В [1–6] описано несколько схем процесса автотермического пиролиза. Во всех экспери-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-33418).

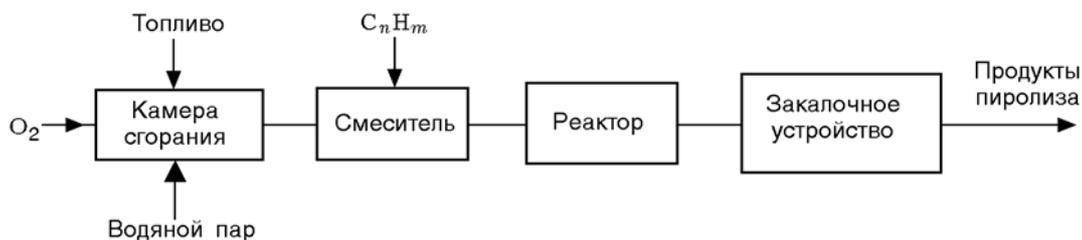


Рис. 1. Принципиальная схема процесса

ментах выход этилена был выше, чем в печном пиролизе, как в опытах с жидкими углеводородами [1–4], так и в опытах с этаном [5, 6]. Результаты этих работ показывают актуальность дальнейших исследований, направленных на оптимизацию данного метода и устранение присущих ему недостатков.

Одна из основных проблем метода высокотемпературного пиролиза — сложность формирования (в начале реакционной зоны) однородной смеси углеводородов с газом-теплоносителем с учетом того, что с ростом температуры время пребывания в реакторе значительно сокращается и составляет единицы–десятки миллисекунд. Отметим, что в традиционном методе пиролиза этой проблемы не существует, поскольку длина змеевика от места ввода углеводородного сырья в поток водяного пара до входа в зону пиролиза весьма велика. Поэтому компоненты смеси успевают перемешаться в области предварительного подогрева, где температура ниже значений, соответствующих началу процесса пиролиза.

В цитированных выше работах использовались различные методы смешения углеводородного сырья с теплоносителем. В экспериментах «Салаватнефтеоргсинтез» — ВНИИОС [1] жидкое сырье вводилось в высокотемпературный поток водяного пара вдоль оси реактора. Такая схема смешения не обеспечивает одинаковых условий для испарения и реагирования всей массы сырья. Авторы работ [4] и [5, 6] применяют другой способ формирования потока рабочей смеси. Несмотря на различие конструкций узлов ввода и схемы смешения, принципиальная идея метода, по сути, одна и та же: углеводородное сырье перемешивается с теплоносителем (водяным паром) в сверхзвуковом потоке при статической температуре ниже температуры начала реакций пиролиза. В [4] жидкое сырье вводится через форсунки в дозвуковой части сопла, а в [5, 6] смешение ком-

понентов (этан, водяной пар) осуществляется при турбулентном перемешивании струй сырья и теплоносителя, истекающих в плоский канал из чередующихся сверхзвуковых сопел прямоугольного сечения. По завершении смешения сверхзвуковой поток в обеих схемах переводится в дозвуковой в системе скачков уплотнения. При этом температура потока быстро увеличивается и начинается процесс пиролиза.

В настоящей работе предлагается отличная от [4–6] схема высокотемпературного пиролиза с вводом струй углеводородного сырья перпендикулярно потоку теплоносителя. Геометрические характеристики смесителя, обеспечивающие быстрое смешение струй с основным потоком, определены в экспериментах на аэродинамической установке. Приведено описание модельного реактора пиролиза пропана в высокотемпературном потоке теплоносителя. Представлены также результаты тестирования кинетической схемы, предназначенной для расчета состава продуктов пиролиза.

Рассматриваемый в настоящей работе процесс высокотемпературного пиролиза схематично представлен на рис. 1. В качестве теплоносителя предполагается использовать продукты сгорания смеси углеводородное горючее — кислород, разбавленные водяным паром для получения заданной температуры потока. Компоненты смеси в стехиометрическом соотношении поступают в горелочное устройство камеры сгорания. Отдельно в камеру сгорания вводится водяной пар. После формирования однородного потока теплоносителя в него со стенок канала (по нормали к оси) вдуваются газовые струи пиролизуемого сырья. При этом сырье может быть как газом, так и предварительно испаренной жидкостью. Перемешивание сырья с теплоносителем должно происходить очень быстро и эффективно, так, чтобы профили концентраций и температур на входе в реактор были максимально однородны. Гео-

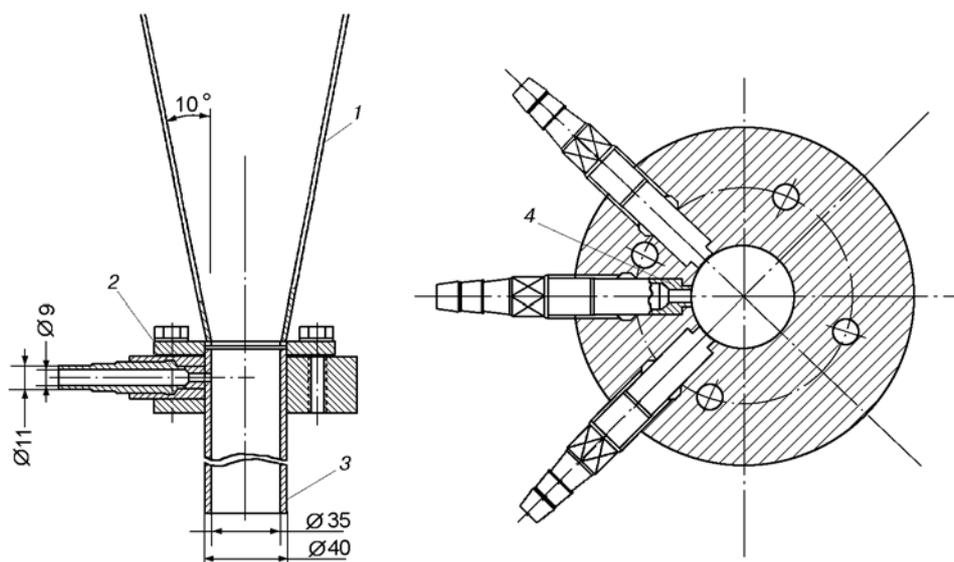


Рис. 2. Схема газодинамической установки.

1 — переходный канал, 2 — сопловой блок, 3 — камера смешения, 4 — сопло

метра канала выбирается из условия реализации в нем времени пребывания, соответствующего максимуму выхода целевых продуктов — низших олефинов. На выходе из реактора, как и в традиционном методе печного пиролиза, смесь пирогаза с паром быстро охлаждается в закалочно-испарительном аппарате, в котором генерируется пар, используемый для привода турбины. Оставшееся в потоке тепло идет на подогрев исходных компонентов теплоносителя. Без изменений остается и схема газоразделения.

Возможность реализации предложенной схемы в значительной степени зависит от того, насколько быстро и качественно удастся перемешать потоки сырья и теплоносителя. Действительно, поскольку начальная температура теплоносителя выше оптимальной (по условиям кинетики) температуры смеси на входе в реактор, часть пиролизуемого сырья в процессе смешения некоторое время будет находиться в неблагоприятных условиях, в области повышенных температур. Следовательно, время смешения сырья с теплоносителем должно быть существенно меньше времени достижения максимума выхода целевых продуктов. Оптимальное соотношение этих времен зависит от многих факторов и должно быть установлено в экспериментах. Тем не менее ясно, что время смешения для рассматриваемой схемы пиролиза следует предельно минимизировать.

Этому (ключевому) вопросу уделялось особое внимание. На специально спроектированной и изготовленной установке была проведена серия экспериментов, в ходе которых изучались закономерности смешения системы струй с поперечным потоком. Схема установки показана на рис. 2. Основной поток (воздух) подогревался, а вдуваемый через сопла смеси воздуха был холодным. На выходе смесителя измеряли распределение температур по 8 радиусам сечения (140 точек).

По результатам измерений профилей температур вычисляли величину

$$\frac{f'}{f_{eq}} = \frac{i_m - i(r)}{i_m - i},$$

где

$$f' = \sqrt{\frac{R \int_0^R (f - f_{eq})^2 2r dr}{R^2}},$$

$$f = \frac{i_m - i(r)}{i_m - i_j}, \quad f_{eq} = \frac{G_j/G_m}{1 + G_j/G_m},$$

i — энтальпия, G — расход, R — радиус канала, r — текущий радиус, индекс m соответствует параметрам основного потока, j — вдуваемого газа, а индекс eq — параметрам полностью перемешанного потока.

Величина f в случае нереагирующего потока соответствует концентрации вдуваемого вещества, а параметр f'/f_{eq} характеризует качество смешения (однородность поля концентраций).

Величина f'/f_{eq} зависит от параметров основного потока и вдуваемого газа, а также от геометрических характеристик смесителя (относительного диаметра отверстий d/D и их количества и относительной длины l/D). В настоящей работе полученные данные обрабатывались в виде зависимостей

$$\frac{f'}{f_{eq}} = \varphi\left(\frac{h}{D}\right).$$

Здесь h/D — относительная глубина проникновения системы струй в безграничный сносный поток, определяемая по эмпирической зависимости [7]

$$\frac{h}{d} = K_s \sqrt{J},$$

где $J = \rho_j w_j^2 / \rho_m w_m^2$ — соотношение импульсов струй и основного потока (ρ — плотность, w — скорость), K_s — коэффициент, зависящий от шага расположения отверстий S/d . Выражения для h/D можно представить в более удобном для анализа виде:

$$\frac{h}{D} = K_s \frac{d}{D} \sqrt{\frac{\rho_m}{\rho_j}}.$$

Очевидно, что величина h/D не соответствует глубине проникновения струй в ограниченный поток и вообще не имеет физического смысла при $h/D \geq 0.5$. Однако мы предполагаем, что с помощью «параметра дальности» h/D , зависящего от относительного диаметра отверстий и соотношения импульсов, можно сократить количество определяющих параметров. Обсуждение этого вопроса, однако, выходит за рамки настоящей работы.

На рис. 3 представлена зависимость неравномерности концентрации вдуваемого газа на срезе камеры смешения длиной $L/D = 1$ от «параметра дальности» для одного из исследованных вариантов смесителя (полностью результаты этих экспериментов приведены в [8]). Геометрия этого смесителя близка к той, которую предполагалось использовать для реактора пиролиза. Можно отметить высокое качество смешения во всем исследованном диапазоне h/D .

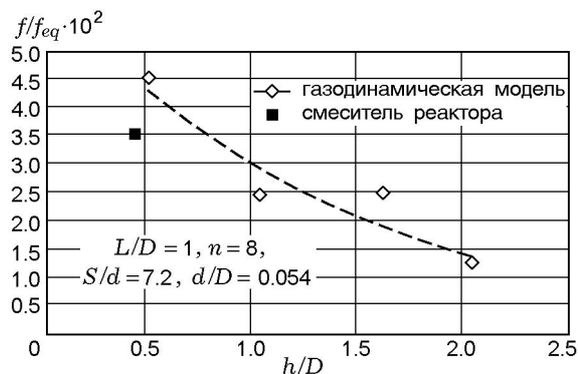


Рис. 3. Неравномерность профиля концентраций вдуваемого вещества на выходе смесителя

В соответствии с предлагаемой концепцией была спроектирована и изготовлена экспериментальная установка — реактор с быстрым смешением компонентов рабочей среды. Основные узлы установки, схема которой показана на рис. 4, — горелочное устройство, камера сгорания, струйный смеситель и собственно реактор. Камера сгорания охлаждается водой, остальные элементы установки неохлаждаемые.

В качестве теплоносителя используются продукты сгорания водорода в воздухе, которые вводятся в горелочное устройство отдельно, в стехиометрическом соотношении. Для регулирования температуры предусмотрена подача азота в воздушную линию. Следует отметить, что замена теплоносителя — смесь водяного пара с углекислым газом (см. рис. 1) на смесь $H_2O + N_2$ — в данном случае неприципиальна, поскольку в настоящих (модельных) экспериментах предполагается исследовать влияние температуры на ход пиролиза.

Между камерой сгорания и реактором

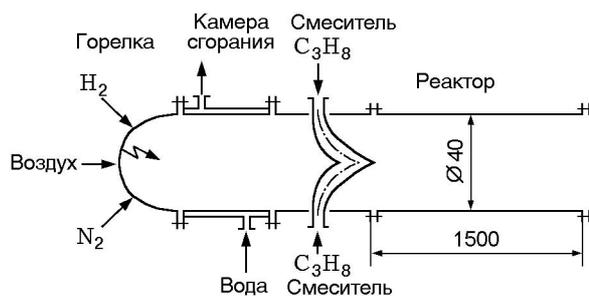


Рис. 4. Схема установки для исследования высокотемпературного пиролиза углеводородов

установлен смеситель с восемью соплами, оси которых перпендикулярны оси потока. Реактор представляет собой трубу диаметром 40 и длиной 1500 мм, выполненную из нержавеющей стали 1X18H9T. На наружную стенку реактора уложен слой теплоизоляции. Штуцера, расположенные по всей длине реактора, предназначены для ввода в поток термомпар и пробоотборников. Смесь теплоносителя с продуктами пиролиза через выхлопную трубу выбрасывалась в атмосферу. Давление в реакторе близко к атмосферному.

В качестве пиролизуемого сырья на первом этапе исследований предполагается использовать пропан. Такой выбор обусловлен, в частности, отсутствием в литературе данных по пиролизу пропана при высоких температурах.

Как уже отмечалось выше, возможность реализации предлагаемой схемы пиролиза зависит от скорости и качества смешения компонентов. Эффективность работы смесителя в составе установки пиролиза проверялась в специальном эксперименте. В этом опыте реактор отстыковывался и проводились измерения профиля температур на срезе смесителя в условиях работы с камерой сгорания. Расходы газов, поступающих в камеру сгорания, выбирались таким образом, чтобы после завершения смешения температура смеси (при заданном соотношении сырье/теплоноситель) соответствовала заданной начальной температуре пиролиза.

Диаметр и количество отверстий смесителя выбирались по результатам экспериментов на газодинамической установке. За основу взята геометрия камеры смешения, качество смешения в которой иллюстрирует рис. 3. Поскольку соотношения плотностей вдуваемого газа и основного потока в «холодных» и «горячих» экспериментах различны, необходимо было изменить и соотношение расходов сред таким образом, чтобы на установке пиролиза обеспечить значение параметра дальности $h/D \geq 0.5$. В этом случае на газодинамической установке качество смешения было достаточно высоким даже при $h/D = 0.5$ (см. рис. 3). С учетом условий работы реактора пиролиза это означало увеличение расхода через смеситель. Поэтому в рабочих экспериментах к пропану необходимо добавлять азот, уменьшая соответственно его количество, подаваемое в камеру сгорания (заданная температура начала пиролиза останется без изменений). А в

данном опыте пропан вообще был заменен соответствующим количеством азота (значение h/D при этом не изменилось).

Таким образом, соблюдая геометрическое соответствие смесителя в «холодных» и «горячих» экспериментах, нам удалось обеспечить и динамическое подобие режимов. Экспериментальная точка, являющаяся результатом осреднения результатов измерений по четырём радиусам сечения, нанесена на рис. 3, а на рис. 5 показаны профили температур и концентраций вдуваемого вещества на срезе камеры смешения реактора вне пограничного слоя. Можно отметить хорошее соответствие результатов, полученных на различных установках в различающихся условиях, а также высокую однородность потока на входе в реактор. Тем самым показана возможность использования данных, полученных на газодинамической установке, для прогнозирования качества смешения потоков в реакторе.

Зная длину смесителя (40 мм), а также параметры теплоносителя и вдуваемого газа, можно оценить время смешения τ_{mix} . Для условий работы экспериментального реактора $\tau_{mix} \approx 0.9$ мс. Чтобы определить, является ли достаточной длина экспериментального реактора, необходимо сопоставить значение τ_{mix} с оптимальным временем реакций (τ_r) для достижения максимального выхода целевых продуктов. С этой целью, а также для разработки теоретической модели процесса был проведен

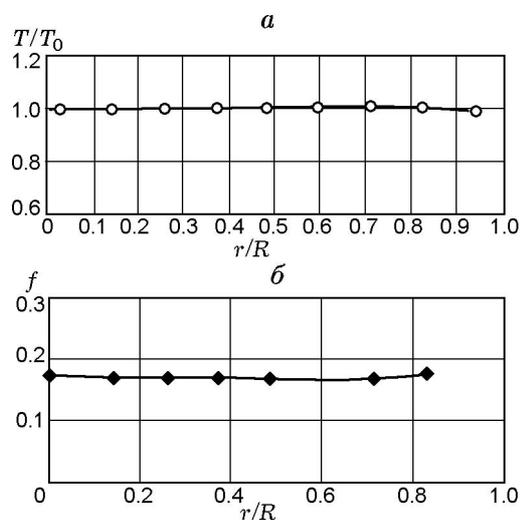


Рис. 5. Профили температур (а) и концентраций (б) на срезе смесителя реактора

анализ кинетической схемы пиролиза пропана и выполнены тестовые расчеты.

Численное моделирование пиролиза углеводородов проводилось с использованием детальных кинетических механизмов. Предварительный анализ выполнен по трем кинетическим моделям, включавшим 80 [9], 776 [10] и 689 [11] реакций с участием 30, 99 и 155 частиц соответственно. Для расчетов использовался пакет CHEMKIN-II [12]. Наилучшие результаты получены при использовании модели [11]. На рис. 6 показано сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [5] по пиролизу этана. Работа [5] характерна тем, что в ней подробно описаны условия экспериментов и приведены распределения давления и температуры вдоль оси реактора. Эти данные были заложены в одномерную модель вычислений. Из рис. 6 следует, что используемая модель хорошо согласуется с экспериментом.

Моделирование процесса пиролиза пропана проводилось при следующих предположениях. Реактор считался адиабатическим, течение — одномерным, давление (0.1 МПа) — постоянным по длине реактора, температура на входе в реактор 1400 К. Предполагалось мгновенное смешение пропана с теплоносителем. Расходы всех компонентов рабочей смеси соответствуют предполагаемым условиям эксперимента на модельном реакторе. Результаты расчетов показаны на рис. 7. Видно, что к концу реактора при данной температуре концентрации продуктов пиролиза изменяются слабо.

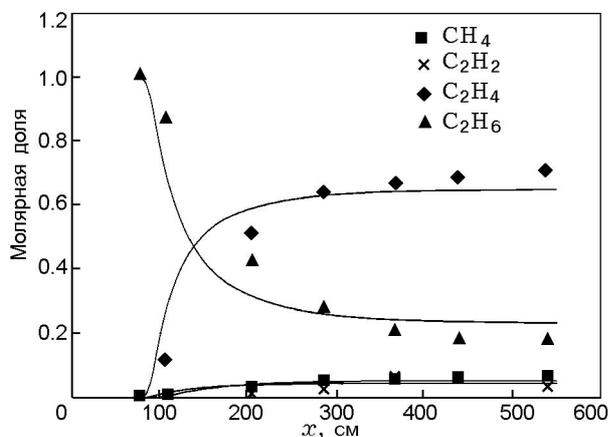


Рис. 6. Результаты тестирования кинетической модели [11]:

линии — расчет, точки — эксперимент [5]

Отметим также высокое значение концентрации этилена на выходе из реактора (45 %), превышающее известные данные по пиролизу пропана (36.5 % [13], 33.5 % [14]), полученные традиционным методом при более низкой температуре. По результатам кинетического расчета время пребывания смеси в модельном реакторе $\tau_r \approx 30$ мс, что значительно больше времени смешения ($\tau_{mix} = 0.9$ мс). Это позволяет предполагать корректность используемого в расчетах предположения об инертном характере смешения пропана с теплоносителем.

Итак, в настоящей работе проанализирована схема высокотемпературного пиролиза углеводородов в реакторе с быстрым смешением сырья с теплоносителем. Результаты экспериментов на газодинамической установке показали возможность реализации смешения в реакторе автотермического пиролиза за время $\tau_{mix} < 1$ мс, а данные кинетических расчетов свидетельствуют о значительном увеличении выхода целевых продуктов пиролиза с ростом температуры процесса.

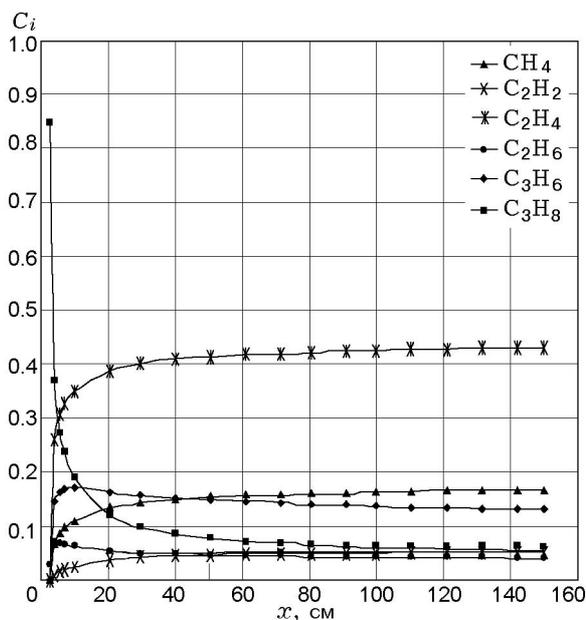


Рис. 7. Распределения массовых концентраций продуктов пиролиза в экспериментальном реакторе (расчет) при температуре смеси на входе в реактор $T_0 = 1410$ К, соотношении теплоноситель/пропан $G_0/G_{C_3H_8} = 13$ и расходе пропана $G_{C_3H_8} = 0.95$ г/с

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Б. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987.
2. **Pyrolysis: Theory and Industrial Practice** / L. F. Albright, B. L. Crynes, W. H. Corcoran (Eds). Academic Press, 1983.
3. **Новые процессы органического синтеза** / Под ред. С. П. Черных. М.: Химия, 1989.
4. **Kamm G. R., Milks D., Kearns J. D., et al.** Process for the thermal cracking of hydrocarbons: Pat. 4,136,015. USA. 1977.
5. **Hertzberg A., Mattick A., Russel D. A.** Method for initiating pyrolysis using a shock wave: Pat. 5300216. USA. 1993.
6. **Mattick A. T., Knowlen C., Russel D. A., Hertzberg A.** Pyrolysis of hydrocarbons using a shock wave reactor // 21st Intern. Symp. on Shock Waves. Great Keppel Island, Australia, 1997. Paper 3800.
7. **Иванов Ю. В.** Основы расчета и проектирования газовых горелок. М.: Гостоптехиздат, 1963.
8. **Ktalkherman M. G., Emel'kin V. A., Pozdnyakov V. A., Zasyupkin I. M.** Quality of impacting jets mixing with a crossflow in a cylindrical channel // XIII Intern. Conf. on the Methods of Aerophysical Research: Proc. Pt IV. Novosibirsk: Publishing House «Parallel», 2008. P. 66–71.
9. **Sundaram K. M., Froment G. F.** Modeling of thermal cracking kinetics 3: Radical mechanisms for pyrolysis of simple paraffins, olefins and their mixtures // Ind. Eng. Chem. Fund. 1978. V. 17. P. 174–182.
10. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion // Release 0.5. 2000. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
11. **Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., et al.** Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed *n*-butane flame // Combust. Flame. 1998. V. 114. P. 192–213.
12. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories. SAND 89-8009B.
13. **Song Y., Verlenyi L. J., Leff A. A., et al.** Steamless pyrolysis of ethane to ethylenene // Novel Production for Ethylene, Light Hydrocarbons and Aromatics / L. F. Albright, B. L. Crynes (Eds). New York: Marcel Dekker Inc., 1992.
14. **Mol A.** Hydrocarbon Process. 1981. V. 60, N 2. P. 129–131. (Цит. по: Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Б. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987.).

*Поступила в редакцию 12/VIII 2007 г.,
в окончательном варианте — 2/IV 2008 г.*