

А. В. Фафурин, И. Р. Чигвинцева

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Ключевые слова: давление, температура, продукты пиролиза.

На основе численного эксперимента получена информация влияния термодинамических параметров на выход целевых продуктов пиролиза.

Keywords: pressure, temperature, pyrolysis products.

On the basis of numerical experiments provided information on the influence of thermodynamic parameters yield the desired products of pyrolysis.

В качестве целевых продуктов будем рассматривать этан (скорость его разложения), этилен, водород, метан, ацетилен (скорость образования), а также углерод, выделяющийся в процессе пиролиза. Остановимся на этане. На рис. 1 показано, как изменяются весовые доли во времени, в зависимости от температуры. Интервал времени пиролиза составляет 0,5 сек.

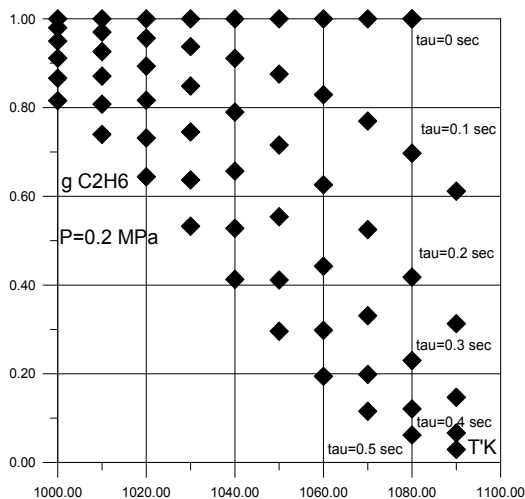


Рис. 1

Из графика следует, что при 1000°K глубина переработки составляет всего 20%. Увеличение температуры на 40° приводит к 60% разложению. Наилучший результат достигается при температуре 1080°K – 96%. Анализ данного графика позволяет сделать вывод, что скорость разложения этана заметно возрастает с ростом температуры на каждые десять градусов.

На рис. 2 приведена информация по эволюции весовых долей этана в функции времени для интервала давлений от 0,1 МПа до 0,5 МПа. Видно, что рост давления приводит к более интенсивному разложению этана.

В литературных источниках указывается, что разбавление этана паром способствует снижению парциальных давлений и, как следствие, выходу этилена и водорода. По нашему мнению это не совсем корректно. Добавка пара приводит к энерговооруженности системы. Рост же давления способствует более частому столкновению молекул – увеличению скорости химических реакций.

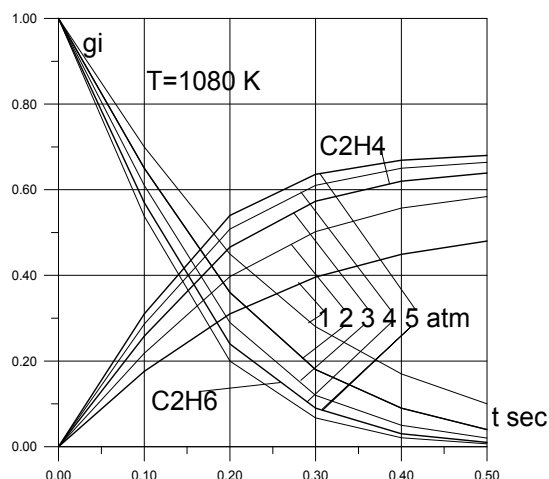
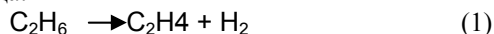


Рис. 2

Подобный вывод можно сделать и по отношению к продукту – этилен. Увеличение давления процесса с 0,1 МПа до 0,5 МПа приводит к росту выхода этилена на 40%. Температуру близкой к оптимальной можно принять 1080°K. Дальнейший рост температуры приводит только к уменьшению времени процесса. Однако это связано с ростом кинематической скорости потока, которая при времени пребывания 0,5 сек уже близка к звуковой.

При пиролизе этана основной реакцией является дегидрирование, то есть выделение водорода:



Естественно предполагать, что выход водорода будет идентичен выходу этилена. Этот вывод подтверждается результатами расчета. Однако выход водорода в весовых долях при изменении давления более существенный и составляет 80%. Необходимо отметить, что не все продукты пиролиза одинаково зависят от термодинамических величин. Так метан CH_4 с ростом температуры увеличивает выход. В то же время рост давления подавляет процесс его образования.

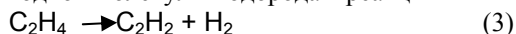
Подобная картина наблюдается и с ацетиленом C_2H_2 .

В случае с метаном мы имеем дело с реакцией



Отбор одного атома углерода требует определенных затрат энергии, что увеличивает давление.

Выход ацетилена слабо зависит от давления. Здесь процесс дегидрирования связан с отрывом одной молекулы водорода в реакции



Поэтому и расслоение хода кривых является незначительным.

Отдельно обратимся к вопросу образования углерода.

Промышленное функционирование установок пиролиза этилена ограничивается периодом осаждения углерода на стенках печей. Уровень температур и давлений процесса определяют продолжительность одного цикла 2000-2500 часами или одним кварталом. Процесс выжигания углерода является простым и достаточно энергоемким. Естественно возникает вопрос оценки термодинамических параметров, определяющих скорость образования углерода.

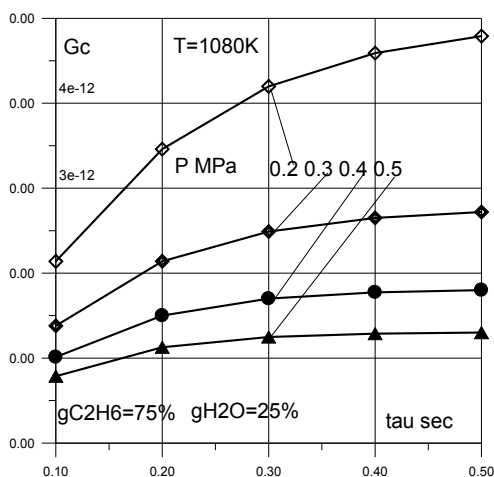


Рис. 3

На рис. 3 приведены результаты расчетов выделения углерода в функции времени процесса, где параметром выступает ряд давлений. Информация соответствует температуре $T=1080^\circ\text{K}$. Из графика следует, что рост давления препятствует выделению углерода. Наибольшее количество его выпадает на выходе из печи, что соответствует времени пребывания 0,5 сек. Рост температуры реакционной массы приводит к увеличению выхода

углерода вне зависимости от величины давления (рис. 4).

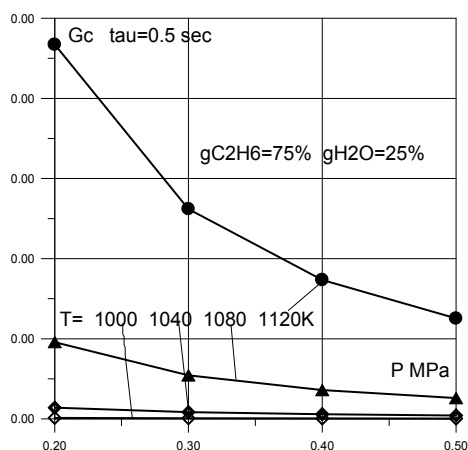


Рис. 4

Эффект наиболее полно проявляется при превышении температуры относительно квазиоптимального значения 1080°K . Уменьшение выхода углерода можно добиться за счет увеличения давления.

Литература

1. Торховский, В.Н. Пиролиз углеводородного сырья / В.Н. Торховский, Николаев А.И., Бухаркин А.К., М., 2004. - 68 с.
2. Сергеев, А.Г. Метрология и метрологическое обеспечение / А.Г. Сергеев. М.: Высшая школа, 2008. - 576 с.
3. Крюков, В.Г. Математическое и программное обеспечение расчета высокотемпературных химических неравновесных процессов. Физико-химическая кинетика в газовой динамике / В.Г. Крюков, А.Л. Абдуллин, Р.Л. Исакова, М.В. Никандрова М.: МГУ, 2009. - 120 с.
4. Фафурин, А.В. Компьютерное моделирование процесса пиролиза этана на базе пакета MATHEMATIC / А.В. Фафурин, И.Р. Чигвинцева Вестник Казанского технологического университета. Т. 14. № 14; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань : КНИТУ, 2011. - 318 с.
5. Фафурин А.В., Андреева М.М., Чигвинцева И.Р. Аналитическое исследование процесса пиролиза этана. Вестник Казанского технологического университета: Т.15. №8 М-во образ. и науки России, Казан.нац.исслед.технолог. ун-т. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. - 488 с.