

Идиев М.Т., Сафаров Б.С.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПАРОВ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИНУДИТЕЛЬНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

M.T. Idiev, B.S. Safarov

ABOUT EFFICIENCY OF USE OF VAPOURS OF INITIAL RAW MATERIALS FOR COMPULSORY COOLING OF PRODUCTS OF PROCESSING OF GAS CONDENSATES IN LOW TEMPERATURE PLASMA

УДК: 662.665.761

Представлены результаты исследований по использованию метода принудительной закалки парами исходного газоконденсата продуктов плазмохимической переработки газоконденсатов. Показано, что преимущество метода принудительного охлаждения заключается прежде всего в том, что резко сокращается науглероживание и осаждение сажи. Тем самым увеличивается выход целевых продуктов. Установлено, что возрастание вкладываемой мощности дуги плазменной струи не всегда приводит к увеличению выхода конечных продуктов.

The results of studies on the use of the method of forced quenching pairs of the source condensate products of plasmochemical processing of gas condensates. It shown that the advantage of the method of forced cooling is primarily in the fact that sharply reduced carbonization and deposition of soot. Thereby increasing the yield of the target products. It established that increase the power of the arc plasma jet does not always result in an increased yield of the final products.

При переработке углеводородного сырья в плазме азота возможно использование двух типов закалки: принудительная и автозакалка.

Принудительную закалку проводят при помощи специального внешнего воздействия на выходе продуктов из реактора смесителя. Это может быть впрыск паров воды или жидких углеводородов с целью быстрого охлаждения пиролизного потока во время протекания химических реакций. Автозакалка происходит самопроизвольно, без вмешательства извне, как в ходе самой реакции, так и в ходе самого процесса, протекающего одновременно с химическими реакциями. В этих случаях существенную роль оказывает кинетика химических реакций, а также эффективные размеры реакционного объема и конструкции закалочного узла. Необходимо так же учитывать влияние ряда газодинамических факторов на плазмохимический процесс.

Ранее [1-7] было обнаружено, что в случае использования азота в качестве турбулизующего потока, пиролиз газоконденсата сопровождался выходом ацетилена (3÷7% об.), этилена (4÷8% об.), пиролизного углерода (10÷15% вес.). Использование водорода как турбулизующего агента способст-

вовало значительному увеличению концентрации целевых продуктов, которые имели следующие значения: C_2H_2 (10÷13% об.), C_2H_4 (9÷12% об.) и пиролизный углерод (3÷5% вес.). Вместе с тем, образование цианистого водорода снизилось до (2÷2,5% об.), а выход гомологических газов ацетилена в сумме достигал (2,5÷3% об.).

Принудительное изменение температурного режима плазменной струи азота путем предварительной турбулизации холодными, высоконапорными струями (водорода и азота) можно рассматривать, как один из методов управления процессом переработки газоконденсатов для получения ацетилена и этилена. На основе полученных предварительных результатов можно предположить, что для достижения высоких значений концентрации цианистого водорода необходимо увеличить вкладываемую в плазму мощность дуги, хотя это приводит к увеличению энергозатраты единицы выхода продуктов.

Во всех плазмохимических и технологических процессах реактор является важной технической частью всего устройства, так как непосредственно в нем происходят химические реакции разложения обрабатываемого сырья и образование новых продуктов. Некоторые процессы реализуются непосредственно в газовой фазе, не лимитируются никакими физическими и химическими явлениями, протекающими на границе фаз и в пограничном слое вблизи этой границы. Это пиролиз углеводородов с целью получения ацетилена и этилена, синтез цианистого водорода, циана и из углеводородов в азотной плазме. Такие плазмохимические процессы сходны по организации технологической схемы и различны по кинетическим и термодинамическим характеристикам.

Одной из главных проблем, возникающих при организации процессов химической технологии, является необходимость создания однородной гомогенной смеси реагентов. В традиционной химической технологии эта задача решается двумя путями, либо смесь гомогенизируется перед поступлением в реактор, либо в реакторе одновременно с протеканием хими-

ческих превращений. В большинстве случаев единственно возможным оказывается второй способ гомогенизации смеси углеводородов и плазмы. Это относится к процессам, в которых неравновесные целевые продукты образуются за времена, значительно меньше, чем требуется для создания плазмы с необходимыми теплофизическими и термодинамическими свойствами.

Одной из основных проблем плазмохимической технологии, является создание условий, обеспечивающих быстрое охлаждение и закалку продуктов пиролиза во время протекания химических реакций в свободно истекающей плазменной струе азота. Если скорость охлаждения, на стадии завершения реакции будет недостаточна, то целевые продукты реакции успеют разложиться и эффективность процесса резко падает.

В данной работе применялись методы целевых продуктов (цианистого водорода и непредельных углеводородов) в кожухотрубчатом теплообменнике, и закалка при помощи воздействия паров газоконденсата на реакционную смесь при выходе из реакто-

ра смесителя.

Оценка скорости заделки в кожухотрубном теплообменнике приводит к величине 10^6 градус/°C. Однако, при охлаждении продуктов в теплообменнике без вмешательства внешнего воздействия на газовый поток, наблюдается интенсивное сажеобразование, при котором стенки трубок закупориваются сажей. Это приводит к нежелательному эффекту увеличения давления, что нарушает устойчивый режим работы установки, и влечет за собой остановку пиролизного процесса и прочистку охлаждающей системы от сажи.

При принудительной системе охлаждения и заделки продуктов парами сырья, наблюдается увеличение выходов непредельных углеводородов, и установка работает в стационарных режимах, и процесс подчиняется управлению по выходам конечных продуктов. Результаты пиролиза газоконденсата в азотной плазме при использовании в качестве охладителя паров газоконденсата представлены в таблице.

Таблица

Результаты опытов переработки газоконденсата в азотной плазме при условии заделки парами сырья

№	Показатели процесса	Номера опытов				
		1	2	3	4	5
1	Мощность полезная (кВт)	6,9	7,2	8,4	9,2	9,8
2	Расход плазмообразующего газа ($\text{м}^3/\text{с} \cdot 10^{-3}$)	7	7	7	6,67	6,67
3	Расход сырья ($\text{г}/\text{с} \cdot 10^{-1}$)	5,83	6,67	5	5	5,3
4	Превращение сырья в газообразные продукты (%)	78	71	86	82	89
5	Энергозатраты ($\text{Дж} \cdot 10^6/\text{кг}(\text{C}_2\text{H}_2+\text{HCN})$)	41,5	31,56	35,56	37,55	38,75
6	Время контакта сырья с плазмой $\cdot 10^{-4}\text{с}$	3,5	3,6	3,5	2,9	3,2
7	Температура реакции расчетная ($^{\circ}\text{K}$)	1900	2000	2200	2200	2300

Для определения основных технико-экономических и технологических показателей процесса, использован метод калориметрии, который сопряжен с трудностями, обусловленными наличием «рутинных работ» (множество измерений и промежуточных вычислений). Поэтому для частичной автоматизации процессов измерения, регистрации и расчета параметров разработана информационно-измерительная система. Все показатели плазмохимического процесса (энтальпия плазмы, температура реакции, тепловой КПД, энергозатраты и т.п.) находились расчетным путем по уравнениям материального и теплового баланса.

Структура информационной измерительной системы состоит из модели объема измерений (плазмохимической установки), которая включает в себя:

(1) – измеряемые аргументы ИА_1 ИА_k (расход сырья, плазмообразующего газа, отходящих пиролизных газов, изменение температуры пирогаза, изменение температуры охлаждающей воды в плазмотроне, реакторе, теплообменнике)

(2) – коммутатор, который путем последовательного опроса сигналов с измеряемых аргументов передает их на аналого-цифровой преобразователь АЦП.

(3) – аналого-цифровой преобразователь (АЦП), в котором происходит их квантование по уровню и времени рис.1.

Изменение температуры охлаждающей воды, в процессе работы реактора и плазмотрона, осуществлялось с помощью дифференциальных термодар. Такой выбор обусловлен простотой реализации, где не требуется применение источников питания, как это необходимо при использовании термометров сопротивления. Применены термодары - хромель - копель, свободные концы которых помещены в сосуд для обеспечения постоянства их температуры. Небольшой диапазон измерения разности температур (0+45) и незначительные изменения температуры холодной воды ($14 \pm 3^{\circ}\text{C}$), поступающей на охлаждение, обеспечили линейность выходной характеристики, а также её независимость от начальной температуры холодной воды.

Для измерения расходов жидкости и газов использованы усовершенствованные расходомеры, основанные на известном принципе магнитной подвески (рис.1) под действием потока жидкости или газа поплавков (II) стремится подняться вверх, но вследствие обратной связи, ток соленоида изменяется

таким образом, что поплавок оказывается зафиксированным в одном положении. При этом сила тока, протекающая по соленоиду, пропорциональна объемному расходу, прошедшей через расходомер жидкости или газа.

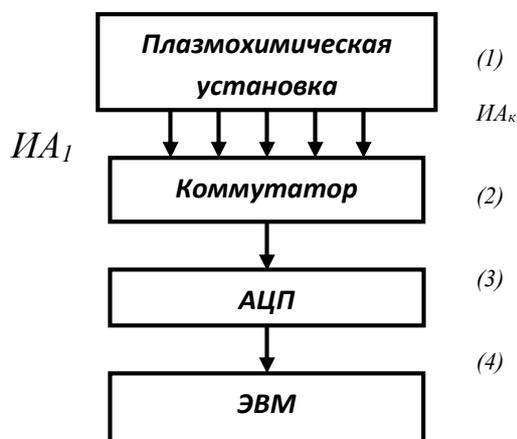


Рис.1. Схема измерительной системы

Полученные таким образом дискретные значения измеряемых объектов подвергаются обработке на ЭВМ (4) рис.1 и способствует определению средне-массовой температуры плазмы. Кроме того, эти значения необходимы для проведения оценки теплового и материального балансов процесса, а также для расчета температуры реакции в зоне контакта сырья и плазмы.

Для идентификации компонентов пирогаза и их количественного определения использовался газохимический метод анализа. Анализ пирогаза проводился на двух приборах, работавших параллельно и независимо друг от друга. Анализ H_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 – проводился на хроматографе «Газохром». Условия, а также трое разделительные колонки, были определены заводом изготовителем и смонтированы в хроматографе. В качестве газа носителя использовался гелий, расход которого устанавливается $55-60 \text{ см}^3$. Калибровка прибора проводилась по чистому азоту, кислороду, метану, водороду. Расчет процентных концентраций проводился по калибровочным кривым методом сопоставления расчетных площадей пиков компонентов.

Определение концентрации этана, этилена, ацетилена, пропана пропилена и примесей гомологов (метилацетилен, аллена, дивинила, диацетилен, бутилена, винилацетилен, этилацетилен) проводили на хроматографе УХ-2. Для этой цели использовалась разделительная колонка размерами $3000 \times 4 \text{ мм}$, которая заполнялась сорбентом 27% дибутилфталата, нанесенного на ИНЗ-600 (фракции 0,6-0,25). Температура анализируемой колонки $50 \text{ }^\circ\text{C}$, расход газа-носителя (гелия) – $35 \text{ см}^3/\text{мин}$, детектор – катарометр. На этой же колонке качественно определяли азот и воздух. Порядок выхода компонентов пирогаза следующий: 1 – азот и воздух; 2 – этан, 3 – этилен, 4 – ацетилен, 5 – пропилен. После переключения чувствительности прибора определяли при-

меси (гомологи ацетилен и этилена). Концентрация примесей в пирогазе в сумме не превышала 2,5-3,5% объемных. Время анализа пробы на хроматографе УХ-2 составляло 25-30 минут. Для количественного расчета продуктов пиролиза были построены калибровочные кривые по чистым веществам: ацетилену, этилену, пропилену, метилацетилену, винилацетилену, дивинилу – синтезированных в лабораторных условиях.

Анализ цианистого водорода осуществлялся на хроматографе ПАХВ-07. Разделительная колонка была заполнена полиэтиленгликолем – 1500 (20% - от количества носителя) на целите – 545 с размером частиц (0,25-0,50мм) – детектор катарометр, газ носитель – водород. Рабочая температура – 100°C . Порядок выхода компонентов пирогаза: 1 – азот + углеводородная часть; 2 – цианистый водород. Время анализа 3 минуты.

Для калибровки хроматографа синтезировали искусственную смесь HCN и эфир + азот. Так как времена удерживания цианистого водорода и диэтилового эфира равны, то все повторные калибровки можно проверить по эфиру, не пользуясь синтетической HCN. Вся подготовительная деятельность по разработке анализа цианистого водорода выполнялась при условии строгого выполнения техники безопасности. Наряду с анализом пирогаза, проводился анализ пироожидкости.

Анализ не прореагировавшей части пироожидкости проводился ИК-спектрометрическим методом. Остаток после пиролиза подвергался фракционной разгонке. Были отделены фракции с интервалом кипения 4°C , началом кипения – 130°C . и концом кипения остатка 182°C . Такое разделение не прореагировавшей части пироожидкости обусловлено поиском азотосодержащих соединений с углеводородами в боковой цепи фенильных групп или возможной ориентацией связанного азота в циклопарафинах, составляющих основной состав пироожидкости. Однако, ИК-спектры 14 фракций не дали интенсивности в ожидаемой области частот, что указывает на отсутствие азотосодержащих углеводородных продуктов в пиролизной жидкости.

Расчет показателей процесса проводился с учетом ошибок измерения параметров. Сила тока измерялась с относительной ошибкой $\pm 1\%$, напряжение $\pm 0,5\%$, мощность дуги определялась с ошибкой $\pm 1,5\%$. Расход плазмообразующего газа, охлаждающей воды и сырья измерялся с относительной ошибкой $\pm 2\%$. Количество образующихся газообразных продуктов реакции определялось с погрешностью 7,5%.

Погрешность в измерении полезной мощности при тепловом коэффициенте полезного действия 60% составляла $\pm 6,0\%$. Мощность, уносимая охлаждающей водой, измерялась с относительной ошибкой $\pm 5,0\%$.

Относительная ошибка в определении средне-массовой температуры плазменной струи $\pm 8,0\%$.

Концентрация ацетилена, этилена, пропилена определялись с относительной ошибкой 2-3%, цианистого водорода $\pm 2,5\%$, водорода $\pm 5\%$, гомологических примесей (метилацетилена, вилацетилена, диацетилена, дивинилацетилена, дивинила, этилацетилена, пропана, пентана) $\pm 5\%$.

Молекулярный вес сырья (криоскопическим методом) определялся с ошибкой $\pm 15\%$. Погрешность в определении С, Н, S – составляла 2%.

Относительная ошибка в определении температуры реакции составляла $\pm 20\%$. Баланс по углероду определялся с погрешностью $\pm 8-10\%$.

Степень превращения сырья в продукты определялась с относительной ошибкой $\pm 10\%$.

Относительная ошибка в определении энергозатрат $\pm 15\%$.

Воспроизводимость экспериментальных результатов удовлетворительная, разброс значений концентраций компонентов пирогаза при одинаковых режимах процесса был в пределах $\pm 5-10\%$.

Литература:

1. Идиев М.Т., Сафаров Б.С., Файзуллоев У. Пиролиз газ конденсатов с использованием метода предварительной турбулизации азотной плазмы// Докл. АН РТ.
2. Идиев М.Т., Сафаров Б.С., Файзуллоев У.Н., Шерматов Н. Об эффективности метода барботажа и предварительной турбулизации азотной плазмы в пиролизе газ конденсатов// Ж. Физика и химия обработки материалов.
3. Идиев М.Т., Сафаров Б.С., Файзуллоев У.Н. Об эффективности метода барботирования в плазмохимическом пиролизе газ конденсатов// Докл. АН РТ, Том 54. №2.2011г. стр. 136-140.
4. Идиев М.Т., Файзуллоев У.Н. О плазмохимическом пиролизе газовых конденсатов в азотной плазме// Ж. Физика и химия обработки материалов.
5. Идиев М.Т., Файзуллоев У.Н. Об эффективности применения низкотемпературной плазмы для переработки газовых конденсатов республики Таджикистан// Вестник ТНУ.
6. Идиев М.Т., Файзуллоев У.Н. Плазмохимический пиролиз газовых конденсатов в азотной плазме// Ж. Физика и химия обработки материалов.

Рецензент: д.х.н., профессор Абулхаев В.Д.