

УДК 66.045.1

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КОКСА ПРИ ТЕЧЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

© 2002 А. А. Харин, Л. С. Яновский

Российский государственный университет  
инновационных технологий и предпринимательства

В работе излагается методика расчета процесса разложения предельных углеводородов в малоразмерных каналах при небольших числах Рейнольдса на входе в канал ( $Re = 10^3 - 10^5$ ) и при воздействии высоких тепловых потоков ( $q_w = 0,2 - 2 [МВт/м^2]$ ), наиболее полно учитывающая эти особенности с необходимой для инженерной практики степенью точности.

Стремление к созданию малогабаритных и высокопроизводительных теплообменных аппаратов привело к необходимости проводить процесс разложения углеводородов в малоразмерных каналах при небольших числах Рейнольдса на входе в канал ( $Re = 10^3 - 10^5$ ) и при воздействии высоких тепловых потоков ( $q_w = 0,2 - 2 МВт/м^2$ ). В этих условиях процессы тепло- и массообмена имеют свои специфические особенности, которые необходимо учитывать. В настоящей работе излагается методика расчета, наиболее полно учитывающая эти особенности с необходимой для инженерной практики степенью точности.

Процесс термохимического разложения углеводородных соединений сопровождается образованием твердых углеродных частиц, которые затем откладываются на стенках каналов, образуя локальные отложения.

Как показывает практика, интенсивность образования твердых частиц может оказаться столь велика, что они способны в течение нескольких минут полностью заблокировать канал, по которому протекает теплоноситель.

Согласно современным представлениям, основную роль в образовании твердых частиц играет наличие в продуктах разложения ацетилен ( $C_2H_2$ ) [1].

Ацетилен является одним из веществ, которые образуются в процессе термического разложения этилена ( $C_2H_4$ ). Этилен явля-

ется одним из основных продуктов разложения углеводородных соединений.

Реакция разложения этилена  $C_2H_4 \rightarrow P_r$  описывается уравнением реакции первого порядка

$$-\frac{dC[C_2H_4]}{dt} = K \cdot C[C_2H_4],$$

где  $K$  – кинетическая постоянная, определяемая по закону Аррениуса,

$$K = 2,57 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{40000}{RT}\right).$$

Ацетилен – это неустойчивое соединение. В газовой фазе он димеризуется, образуя циклобутadiен ( $C_4H_4$ ). Циклобутadiен относительно устойчив только в газовой фазе. При конденсации он немедленно полимеризуется в твердое вещество. Но и в газовой фазе при наличии в ней твердых частиц циклобутadiен оседает на их поверхности, образуя высокомолекулярные соединения, увеличивающие размеры и массу твердых частиц [1]. Реакция формирования твердых частиц при этом развивается как микрогетерогенный процесс [1].

Рассмотрим основные закономерности, по которым происходит рост твердых частиц, движущихся вместе с газовым потоком в обогреваемой трубке. Изменение объема частицы  $V$  за время протекания процесса  $\tau$  можно представить как

$$\frac{dV}{d\tau} = S \cdot \frac{j}{\rho_c},$$

где  $j \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек}} \right]$  - удельный массовый поток вещества газовой фазы на поверхность частицы площадью  $S [\text{м}^2]$ ;  $V$  - объем частицы;  $\rho_c$  - плотность твердого вещества.

Будем полагать, что частицы имеют сферическую форму с радиусом  $r$ . Тогда

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{dV}{dr} \cdot \frac{dr}{d\tau}.$$

Но для сферических частиц  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ,

$$\frac{dV}{dr} = 4\pi r^2, \text{ поэтому}$$

$$\frac{dV}{d\tau} = S \frac{dr}{d\tau}, \quad (S = 4\pi r^2),$$

и уравнение для объема частицы можно записать через радиус частицы

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{j}{\rho_c}. \quad (1)$$

Удельный массовый поток  $j$ , направленный на поверхность частицы, можно записать как

$$j = \beta(C - C'),$$

где  $\beta$  - коэффициент массоотдачи;  $C$  - концентрация газа-мономера в газовом потоке;  $C'$  - концентрация газа-мономера вблизи поверхности частицы.

Предположим, что реакция образования твердого вещества на поверхности частицы идет по первому порядку:

$$j = K_s C',$$

где  $K_s \left[ \frac{\text{м}}{\text{сек}} \right]$  - кинетический коэффициент поверхностной реакции.

Тогда для реакции на поверхности частиц можно записать условие

$$\beta(C - C') = K_s C',$$

из которого  $C' = \frac{\beta}{K_s + \beta} \cdot C$

$$\text{и } j = \frac{K_s \beta}{K_s + \beta} \cdot C. \quad (2)$$

$$\text{Обозначим } K_s^* = \frac{K_s \beta}{K_s + \beta}.$$

Можно записать дифференциальное уравнение для изменения радиуса твердой частицы (1) в следующей форме:

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{K_s^*}{\rho_c} \cdot C. \quad (3)$$

Это дифференциальное уравнение показывает, что возможны три различных режима изменения размеров частиц.

1. Кинетический режим. Из-за малой величины кинетической постоянной  $K_s \ll \beta$  величина  $K_s^* \approx K_s$ , и скорость роста размеров частиц определяется скоростью протекания реакции на их поверхности.

2. Диффузионный режим. Наблюдается, когда  $K_s \gg \beta$ ; при этом скорость роста размеров частицы определяется величиной коэффициента массообмена  $\beta$ .

3. Объемно-кинетический режим. Наблюдается, когда кинетика химических реакций приводит к пониженной концентрации исходного газа-мономера в газовой среде, окружающей твердые частицы.

В этих условиях скорость роста размеров твердых частиц определяется концентрацией мономера в газовой среде, несущей твердые частицы. Чтобы в газовом потоке возникали твердые частицы, кроме мономера необходимо еще и наличие активных центров, вокруг которых начинается конденсация мономера. Предполагаем, что активные центры и газ-мономер образуются из продуктов термического разложения этилена. Поэто-

му число активных центров ( $n_0$ ) и концентрацию мономера в потоке ( $C$ ) будем считать пропорциональной концентрации продуктов распада этилена в газовом потоке

$$n_0 \sim C[\text{Pr}]; C \sim C[\text{Pr}].$$

Для дальнейших расчетов на основании предварительных оценок примем

$$C = C[\text{Pr}]; n_0 = 10^{11} C[\text{Pr}].$$

Зависимость Аррениуса, описывающую кинетику реакции осаждения мономера на поверхность частицы (2), запишем как

$$K_s = 10^{17} \cdot \exp\left(-\frac{80000}{1,986 \cdot T}\right).$$

Массовый коэффициент диффузии мономера на поверхность частицы  $\beta$  примем равным 0,2 м/сек.

Проведенные расчеты показывают качественно понятную картину. Основное количество твердых частиц - это мелкие частицы с диаметром 5...20 мк. Крупных частиц с диаметром  $\sim 200$  мк образуется немного, но чем больше тепловой поток, поступающий в теплоноситель, тем больше размер крупных частиц и тем больше их образуется.

Частица радиусом  $r$  оседает на стенке, когда динамическое напряжение от сил трения на стенке  $\tau_f$  оказывается меньше критической величины [3]:

$$\tau_f \leq \tau_{cr}. \quad (4)$$

Величина  $\tau_{cr}$  определяется как

$$\tau_{cr} = K_p \cdot a \cdot d \cdot \rho_c,$$

где  $K_p$  - коэффициент формы (обычно  $K_p = 0,4$ ),  $a$  - ускорение частицы действия силы, которая направляет частицу на стенку (в поле действия силы тяжести  $a = 9,81$  м/сек<sup>2</sup>),  $\rho_c$  - плотность твердого вещества.

Условию  $\tau_f = \tau_{cr}$  соответствует критическая скорость потока, при которой частицы с самым большим размером могут быть

унесены с поверхности. Но в реальной конструкции всегда имеются зоны локального отрыва потока, где местная скорость течения значительно меньше скорости течения в канале. Это, например, зона перед жиклером, установленным на выходе из канала, общий коллектор, канал поворота потока, местное расширение, в которых создаются условия для локального оседания частиц, вызванные низкой скоростью течения.

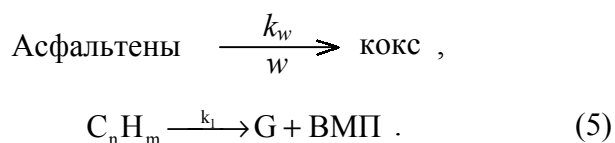
После того, как в локальной зоне образовался первоначальный слой твердых частиц, он начинает разрастаться, так как задерживает на себе вновь прибывающие частицы за счет сил адгезии [3]. Кроме того, на этой поверхности может продолжаться процесс полимеризации газа-мономера из протекающего по каналу газового потока. В результате в канале возникает "пробка", которая постепенно перекрывает канал.

Точный расчет этого процесса очень сложен, так как требуется определить размеры зоны локального отрыва, возникающей при трехмерном течении потока в канале со сложной геометрией. Приближенный расчет, базирующийся на результатах эксперимента, основан на том, что параметры процесса теплообмена следует выбирать так, чтобы не допустить разрастания размеров твердых частиц выше определенного предела. Тогда в канале не будут образовываться отложения, и "риск забивания" канала будет сведен к минимуму.

При построении модели образования кокса было принято, что его предшественниками являются высокомолекулярные соединения, образующиеся при термохимическом разложении углеводородных соединений. Эти продукты диффундируют к стенке и при контакте с ней подвергаются дальнейшим физико-химическим превращениям с образованием кокса по каталитическому механизму. Отсутствие карбенов и карбонидов (из которых состоит кокс) в жидких продуктах пиролиза топлив также дает основание считать, что кокс образуется из асфальтенов на поверхности канала, а не в объеме.

Для описания этого процесса предлагается двухстадийная кинетическая модель, включающая процесс разложения углеводо-

родов с образованием газа и высокомолекулярных промежуточных продуктов (ВМП) с последующим коксообразованием из асфальтенов, содержащихся в ВМП:



где  $C_n H_m$  - топливо; G - пирогаз; ВМП - высокомолекулярные промежуточные продукты;  $k_i$  - константа скорости реакций термодеструкции, протекающих в объеме канала;  $k_w$  - константа скорости поверхностных брутто-реакций.

Первая стадия схемы (5) учитывает процесс газообразования при термохимическом разложении углеводородных соединений;  $k_i$  является константой скорости разложения углеводородов. Константа скорости образования отложений  $k_w$  находится из условий наилучшего совпадения с экспериментальными данными по скорости образования кокса на различных металлах. Для учета торможения процесса коксоотложения слоем уже образовавшегося кокса константа  $k_w$  принимается зависящей от средней толщины слоя кокса на единицу площади поверхности материала:

$$k_w = k_{w0} \exp(-\delta_{омл}), \quad (6)$$

где  $\delta_{омл}$  - толщина слоя отложений. С ростом толщины отложений со временем вели-

чина  $k_w$  будет уменьшаться. Обобщающая зависимость скорости термического распада топлив, учитывающая дезактивацию металла вследствие отложения кокса, имеет вид:

$$W_g = -dC[RH]/dt = k_d \cdot k_1 \cdot C[RH], \quad (7)$$

где  $t$  - время наработки;  $k_d$  - константа скорости дезактивации.

Значение константы  $k_d$  определяется экспериментально по изменению величины газообразования при разложении топлив по мере наработки:

$$G_f = G_{f0} \cdot \exp(-k_d \cdot t). \quad (8)$$

Разработанная методика позволяет с достаточной для инженерных расчетов точностью определять количество коксовых отложений на стенках обогреваемого канала. Методика реализована в виде программы для ЭВМ.

#### Список литературы

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплоотдача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
2. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. 224 с.
3. Свиридов А. Н. Разработка модели гидродинамического воздействия на частицы, прилипшие к стенке, и ее применение для расчета процессов очистки каналов трубопроводных систем. Сб. трудов МАТИ, 18, М.: Изд. МАТИ, 1990. С. 83-92.

## TECHNIQUE FOR THE CALCULATION OF KINETICS OF THE PROCESS OF FORMATION OF COKE AT CURRENT HYDROCARBON OF HEAT-CARRIERS

© 2002 A. A. Kharin, L. S. Yanovsky

Russian State University of Innovation Technology and Business

In this paper the technique of calculating of the process of the decomposition of limit hydrocarbons in small channels is stated, at small Reynolds numbers on an input in the channel and at influence of high thermal flows ( $q_w = 0,2 - 2 [MVt/m^2]$ ) most completely taking into account this feature with a degree of accuracy, necessary for engineering practice.