

**Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki tudományok Doktori Iskola**



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Pirolizáló kemence matematikai modellezése és számítógépes szimulációja

Készítette
Gál Tivadar

Témavezető
Dr. Lakatos Béla
Egyetemi docens

**Vegyésmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet
Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék
Veszprém, 2007**

Pirolizáló kemence matematikai modellezése és számítógépes szimulációja

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Gál Tivadar

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki tudományok Doktori iskolája keretében

Témavezető: Dr. Lakatos Béla

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)**

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

***Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján% - ot ért el

Veszprém,

.....

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....

Az EDT elnöke

Megjegyzés: a * közötti részt az egyéni felkészülők, a ** közötti részt a szervezett képzésben résztvevők használják, *** esetleges

Bevezetés

Az olefinek előállításában kulcsszerepet játszó pirolízis kemencék üzemeltetését jelentősen befolyásolja a nyersanyag összetétele, ill. annak változása. Különösen igaz ez akkor, ha a nyersanyag részben vagy egészben az olefingyártás során keletkezett melléktermékekből kialakult frakció. Ezen frakció összetétele részben a benne lévő telítetlen vegyületek részleges ill. teljes hidrogénezésével, részben pedig más /pl. vásárolt/ frakciók hozzákeverésével módosítható. A pirolízis kemence termék-kihozatalai természetesen az üzemeltetési paraméterek változtatásával is befolyásolhatók.

A termelési célokkal összhangban lévő üzemeltetési stratégia kialakítása végeredményben egy olyan sokváltozós műszaki probléma megoldását igényli, amely pusztán az elméleti modellezés szintjén nem valósítható meg. A probléma komplex analízise – amelyben a vegyészmérnöki tudomány ismeretein alapuló matematikai modellezés társul a működő rendszer mérési adatait feldolgozó eljárással – lehet az egyik járható út az üzemeltetési stratégia tudásbázisának kialakításában.

Ezen cél eléréséhez a gyakorlati hátteret a Tiszai Vegyi Kombinát Rt. Olefin 1 gyárában 1999 óta működő, a visszakeringtetett és hidrogénezett C4/C5-frakciót pirolizáló kemence és a kialakított mérő-adatgyűjtő rendszer – részben mint adatbázis – teremtheti meg, amely a folyamatot a hidrogénezésre kerülő frakció mintavételezésétől a pirogáz analíziséig követi nyomon. A statisztikai elemzéseken túlmenően a feladat része a műveleteket az elérhető legnagyobb pontossággal leíró modell-rendszer kialakítása.

A Tiszai Vegyi Kombinát Rt.-nél 1975 óta üzemelő Olefin 1 gyár az első indítása óta eltelt időszakban a feldolgozott alapanyagok szerkezetének tekintetében is számos változáson ment keresztül, folyamatosan alkalmazkodva ezzel a változó piaci feltételekhez.

Az eredetileg csak vegyipari benzin és a recirkuláltatott etán pirolízisére tervezett üzem ma már vegyipari gázolaj, a recirkuláltatott és vásárolt propán, valamint a recirkulált és hidrogénezett C4/C5-frakció – és az esetenként vásárolt és hozzákevert bután vagy C5-kondenzátumok - krakkolására is alkalmas.

A sokrétű alapanyag összetétel azonban igényli az üzemeltetési stratégia olyan irányú alakítását is, amely alkalmas az alapanyag-összetételben bekövetkezett változások azonnali követésére úgy, hogy közben folyamatosan tudja produkálni az optimális termék-kihozatali értékeket. Egy ilyen léptékű feladat megoldása az egész gyár tekintetében /11 db pirolízis kemence/ meghaladja a jelen dolgozat lehetséges tárgykörének terjedelmét. Ismert ugyanis, hogy a bonyolultabb összetételű szénhidrogén-elegyek /pl. vegyipari benzin- vagy gázolaj/ pirolízisét leíró – és a gyakorlatban is használható – elméleti modellek /pl. SPYRO/ csak azon világcégek birtokában vannak, akik a krakkoló technológiák licencadói. Ezeket a modelleket több évtizedes kutatómunka eredményeként fejlesztették ki.

Ezért a jelen dolgozat csak a recirkuláltatott C4/C5-frakciót – és az esetenként hozzákevert, vásárolt butánt és/vagy C5-kondenzátumokat – pirolizáló kemence vizsgálatára terjed ki.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

I.1. A szénhidrogének hőbontásának kinetikája	8
I.2. A hőbontás folyamatának modellezése	10
I.3. A kinetikai és matematikai modellek alkalmazása az olefinek előállításához	14
I.3.1. A reakcióháló elkészítése	18
I.3.2. Az anyag- és energiamérleg, valamint a reakcióelegy áramlásának modellezése	21
I.3.2.1. <i>A csőreaktor anyagmérlege</i>	23
I.3.2.2. <i>A csőreaktor energia-mérlege</i>	25
I.3.2.3. <i>A reakcióelegy áramlása</i>	26
I.3.2.4. <i>A mérleg-egyenletek összegzése</i>	26
I.3.3. A pirolízis szekunder reakcióinak vizsgálata	27
I.4. Reakció-mechanizmusok és csoportosítási eljárások automatikus generálása	29
I.5. Az ipari gyakorlatban alkalmazott modellek típusai és szerkezetük	31
I.5.1. A korszerű folyamat-menedzsment alapjai	32
I.5.2. A szimulációs programok ipari alkalmazásai	33
I.5.3. A folyamatirányító rendszerek működésének gyakorlati tapasztalatai	35
I.5.4. Hozam-modellek készítése bonyolultabb összetételű szénhidrogének bontásához	36
I.5.5. Hozam-modellek beépítése gazdasági optimalizáló programokba	37
I.5.6. A csőreaktorok tervezésének néhány kérdése	39

II. KISÉRLETI RÉSZ – A PIROLÍZIS KEMENCE MODELLJÉNEK ELKÉSZÍTÉSE, A KRAKKOLÁSI FOLYAMAT SZIMULÁCIÓJA

II.1. A pirolízis kemence funkciója, paraméterei	40
II.2. A kemencében lejátszódó kémiai reakciók rendszerének elkészítése	44
II.2.1. A felhasznált alapanyagok jellemzői	44
II.2.2. A reakcióháló elkészítése	45
II.3. A szimulációhoz szükséges adatok összegyűjtése és rendszerezése	47
II.4. Szakirodalomban publikált modell re-szimulációja	50
II.5. A modell működése az adoptált kinetikai paraméterekkel	51
II.6. A kinetikai paraméterek értékeinek pontosabb meghatározása – a modell illesztése a gyakorlati mérési eredményekhez	53
II.7. A szekunder reakciók vizsgálata	56
II.7.1. A koks képződése	56
II.7.2. A szénmonoxid és a széndioxid képződése	58

II.8. Az elkészített reakcióháló a kinetikai paraméterekkel	59
II.9. A modell készítése folyamatának és működésének összegzése	64

III. A MODELL ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

III.1. Pirolízis szimulációja változó paraméterek esetén	66
III.1.1. A hőmérséklet és a nyomás változásainak hatása	66
III.1.1.1. <i>A kilépő hőmérséklet (COT) változásainak hatása</i>	66
III.1.1.2. <i>A belépési hőmérséklet, a belépési- és kilépési nyomás változásainak hatása</i>	69
III.1.2. A gőz/szénhidrogén arány változásainak hatása	70
III.1.3. A különböző termékek hozamainak alakulása a reaktor hossza mentén	72
III.2. Pirolízis szimulációja elméleti alapanyag-összetételekre és paraméterekre	73
III.2.1. Etán bekeverése az alapanyagba	73
III.2.2. Propán bekeverése az alapanyagba	74
III.2.3. N-bután bekeverése az alapanyagba	74
III.2.4. Pentán bekeverése az alapanyagba	75
III.2.5. Az alapanyag telítetlen tartalma hatásának vizsgálata	76
III.3. A modell alkalmazása más bontókemencék vizsgálatához	78
III.3.1. C4/C5-elegy krakkolása hagyományos benzinbontó kemencében	78
III.3.2. Etánbontó kemence modelljének elkészítése	79
III.4. Optimalizálási vizsgálatok	81
III.4.1. Érzékenységi elemzések	81
III.4.2. Az optimális üzemi paraméterek meghatározása	84
ÖSSZEFOGLALÁS - következtetések, további alkalmazási lehetőségek	87
Jelmagyarázat	88
Publikációk, előadások	89
Irodalomjegyzék	91
Tézispontok	93

Pirolizáló kemence matematikai modellezése és számítógépes szimulációja - Kivonat

Jelen dolgozat célja egy ipari üzemben működő pirolízis kemence működésének elemzése egy kinetikai-matematikai modell elkészítésén és a hőbontás folyamatának szimulációján keresztül. A kemence olyan gázalmazállapotú szénhidrogén alapanyagokat dolgoz fel, melyek telítetlen tartalma esetenként 15% fölé is emelkedik. Mivel a telítetlen szénhidrogének a pirolízis során kokszt-prekurzorokként is viselkednek, jelentősen módosítják a kokszképződési rátát, ezáltal a kemencék futamidejét is.

A kinetikai modell alapjául szolgáló, 239 reakciót tartalmazó reakcióháló az ismert csoportosításban (láncindító-, láncvivő- és lánczáró-reakciók) tartalmazza az alapanyag komponenseiből kiinduló és a termék-összetételhez vezető kémiai reakciókat. A reakcióháló tartalmazza azokat a mellékreakciókat is, melyek kinetikai paraméterei identifikálhatók, vagy a tudományos irodalomból adoptálhatók.

A kinetikai paraméterek (aktiválási energia, frekvencia-faktor) identifikálása két lépésben történt: első lépésben minden reakcióhoz az irodalomban publikált paraméterek lettek hozzárendelve (adoptálva), több irodalmi forrás alapján. Második lépésben az adoptált paraméterek a valós, laboratórium által mért termékhozamokhoz illesztve lettek pontosítva.

Az elkészített matematikai modell tartalmazza az anyag- és energia-mérlegeket és a reakcióelegy áramlását leíró, valamint a reakciósebességi egyenleteket.

A hőbontás folyamatának szimulációja a CHEMCAD számítógépes software segítségével történt. A szimulációs eredmények igazolták, hogy a fentiek alapján elkészített modell jól reprodukálja a mért termékhozam-adatokat és jól követi az alapanyag-összetétel és az üzemi paraméterek változásait.

A továbbiakban az alapanyag-összetétel és az üzemi paraméterek napi üzemi gyakorlaton kívül eső tartományban történő változtatásával a modell a kedvezőbb termék-összetétel és a hosszabb futamidő elérésének lehetőségeit tárta fel. Az így kapott trendek alapján lehetett elvégezni a folyamat optimalizálását, amelyben korlátként a kokszképződési ráta maximuma, célfüggvényként pedig az etilénhozam maximuma szerepel.

Végezetül, a modell alkalmazhatóságának vizsgálata különböző tervezésű (eltérő geometria és tartózkodási idő) kemencék esetében is megtörtént. A modell ezekben az esetekben is jól reprodukálta a labor által mért termékhozam-szerkezetet.

A jelen disszertációban bemutatott modellt az üzemben jelenleg is használják gázalmazállapotú pirolízis-alapanyagok hozam-szerkezetének vizsgálatára, off-line alkalmazásban.

Mathematical modeling and computer simulation of a pyrolysis furnace - abstract

The aim of present dissertation is to analyze operation of an industrial cracking furnace on basis of a kinetic and mathematical model prepared and by simulation of the thermal decomposition process of gaseous hydrocarbons.

As the basis of the kinetic model, the prepared reaction network contains 239 individual reactions including those leading to formation of coke and carbon oxides. Kinetic parameters of the reactions were identified in two steps: first they were adopted from the published literature data then were fitted to the experimentally measured product yield-structure.

The mathematical model includes the mass- and energy-balance equations as well as those describing the flow of reaction-mixture and reaction rates.

The thermal decomposition process was simulated by the CHEMCAD computer simulation software. The prepared model reproduced the measured yield data with a high accuracy and followed the modification of feed-structure and operating parameters.

Das Mathematischen Modells und die Simulation des Krackverfahrens - abstrakten

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Analyse eines Pyrolysenofens, der in einer Industrieanlage in Betrieb ist, durch die Erstellung eines kinematisch-mathematischen Modells und durch die Simulation des Krackverfahrens. Das dem kinetischen Modell zu Grunde liegende, 239 Reaktionen beinhaltende Reaktionsnetz schließt in der bekannten Gruppierung (Kette startende, tragende und schließende Reaktionen) die von den Komponenten des Grundstoffes ausgehenden und zu der Produktzusammensetzung führenden chemischen Reaktionen mit ein. Die zu den Reaktionen gehörenden kinetischen Parameter wurden anhand der Fachliteratur, an die aktuelle Zusammensetzung der Produktausbeute angepasst spezifiziert. Das fertig gestellte mathematische Modell beinhaltet die Material- und Energiebilanzen und die Gleichungen, die die Strömung des Reaktionsgemisches und die Reaktionsgeschwindigkeit charakterisieren.

Das Krackverfahren wurde mit der CHEMCAD Software simuliert. Die Ergebnisse der Simulation beweisen, dass das anhand der oben angegebenen Punkte erstellte Modell die gemessenen Produktausbeutedaten gut reproduziert und die Veränderungen der Zusammensetzung der Grundstoffe und der Betriebsparameter entsprechend verfolgt.

Das in der vorliegenden Dissertation vorgestellte Modell ist im Betrieb auch zurzeit zur Untersuchung der Struktur der Ausbeute gasförmiger Pyrolysengrundstoffe in Offline-Anwendung in Einsatz.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

I.1. A szénhidrogének hőbontásának kinetikája

A hőbontás folyamatának leírásához és tanulmányozásához az 1970-es évek közepétől a mai napig készítenek különböző típusú modelleket. A folyamatot – vagy inkább folyamatokat – a legrészletesebben és legpontosabban a mechanisztikus modellek írják le, melyek igénylik ugyan a reakció rendszerek és lépések részletes elemzését, de könnyebb extrapolálhatóságuk miatt a gyakorlatban szélesebb körben alkalmazhatók. A mechanisztikus modellek elkészítéséhez szükség van a lejátszódó reakciók mechanizmusának és kinetikájának részletes ismeretére, melyhez ma már könyvtárnyi szakirodalom áll rendelkezésre. A reakciók és folyamatok részletes tanulmányozása azt is jelenti, hogy megismerjük a kedvezőek elősegítésének és a nem kívánatosak visszaszorításának lehetőségeit is – ez utóbbi az eredményes gyakorlati alkalmazások szempontjából elengedhetetlen.

A szénhidrogének pirolízisének mechanizmusa egy sor olyan reverzibilis, szabad-gyökös mechanizmus szerint lejátszódó reakciót jelent, melyek egy viszonylag kis számú csoportba sorolhatók be [1, 2]. Az 1. táblázatban erre látható néhány konkrét példa.

1. Táblázat: A szénhidrogének pirolízisének fő reakció-csoportjai

Sz.	Reakció	Típus előre felé	Típus visszafelé
1.	$\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{CH}_3^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	Homolitikus disszociáció	Gyök-rekombináció
2.	$\text{C}_4\text{H}_7^* + \text{C}_2\text{H}_3^* \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_6$	Gyökök diszproporcionálódása	Molekulák diszproporcionálódása
3.	$\text{CH}_3\text{-CH}^*\text{-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5^*$	β -törés	Gyök addíciója
4.	$^*\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}^*\text{-C}_2\text{H}_5$	Izomerizáció	Izomerizáció
5.	$\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{-CH}^*\text{-CH}_3$	Hidrogén-absztrakció	Hidrogén-addíció

Az első két családba tartozó reakciók általában a tipikus láncindító és lánczáró lépések. Ezek a reakciók vezetnek a reaktív gyökök mennyiségének a változásához. A β -törés és a hidrogén-absztrakció gyakran fordulnak elő együtt láncvivő reakcióként úgy, hogy egy gyök elvon egy hidrogén-atomot egy reagens molekuláról, egy új molekulát és gyököt képezve. Ezután a reagensből származó gyök β -töréssel elbomlik, reprodukálva a hidrogén-elvonó gyököt és létrehozva egy telítetlen molekulát. Ezt a fajta láncmechanizmust először Rice és Herzfeld világította meg a szénhidrogének pirolízis reakciói tekintetében.

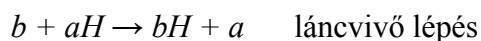
Természetesen, az adott családon belül más típusú reakciók is előfordulnak:

- pl. a gyökök izomerizációján belül többfajta gyök kialakulása is lehetséges;
- vagy a homolitikus disszociáció alkalmával a H-atom is leszakadhat, bár a C-H kötés jóval erősebb bármelyik rendű C-C kötésnél.
- egy nagyobb molekula hasadása esetében is többfajta variáció lehetséges, de ezek előfordulásának valószínűségét a különböző rendű szénatomok közötti kötések relatív erősségei meghatározzák (a kötések erőssége a rendűség növekedésével csökken).
- a kettős kötés, valamint az aromás gyűrű jelenléte is befolyásolja mind a C-H, mind a C-C kötések erősségét; pl. egy olyan kötés, amelyik egy kettős kötés α -helyzetű szénatomján helyezkedik el, sokkal gyengébb, mint a telített szénatomon lévő

megfelelője, mert a telítetlen kötés α -atomján lévő páratlan elektron könnyebben delokalizálható.

- ha az aromás gyűrűhöz kapcsolódó alifás szénláncot vizsgáljuk, akkor a gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó szénatom kötése a legerősebb, az azt követő C-C kötés viszont a leggyengébb a láncban; ezután a kötések erőssége a lánc külső vége felé haladva csökken.
- a gyűrű alifás láncán lévő C-H kötések közül viszont mindig az α -helyzetben lévő a leggyengébb.

A különböző kötések energiáit (erősségét) tekintve is állnak rendelkezésre mért és számított irodalmi adatok [1, 3]. Amikor a reakció-rendszereket vizsgáljuk, nem szabad figyelmen kívül hagyni a „tisztán” molekuláris reakciókat sem, mert ezek mellőzése a kinetikai elemzéseknél az olefinek és di-olefinek hozamában téves eredményeket hozhat [4]. Összegezve: alapvető tendencia a nagyobb molekulák kisebbekké történő átalakulása, de nem jelentéktelen ennek a fordítottja sem; még a gázok (etán, propán) pirolízisének is keletkeznek mérhető mennyiségű aromás szénhidrogének (benzol, toluol). Ha a fentebb leírt mechanizmus szerint megvizsgálunk egy $aH = bH + C$ globális reakciót, akkor a láncolat a következő egyszerűsített lépések szerint leírható:



A láncolatban **a**-val jelöltük az olyan gyököt, amelyik egy unimolekuláris láncvivő lépésben reagál, **b**-vel pedig azt, amelyik egy bimolekuláris láncvivő lépésben. Az ilyen típusú mechanizmusnak többfajta példája is létezik, melyek közül két határesetet említünk. Az egyik a Fabuss-Smith-Satterfield-féle mechanizmus, amelyik mérsékelten magas hőmérsékleten domináns. Eszerint a **b**-gyök, amely az alapanyagból keletkező **a**-gyök β -töréséből származik, inkább von el hidrogént az alapanyag-molekulából, mintsem további β -törésekkel elbomlik. Ez a fajta mechanizmus tehát olyan körülmények között domináns, amelyek inkább kedveznek a bimolekuláris hidrogén-absztrakciós lépéseknek, mint az unimolekuláris β -töréseknek, melyek jellemzően magasabb aktiválási energiát igényelnek. Természetesen igaz az is, hogy ha a hidrogén-elvonás kedvezőbb a **b**-gyök számára mint a β -törés, akkor hasonló 'versenyhelyzetben' van az **a**-gyök is. Az **a**-gyök által végzett hidrogén-elvonás a termékre vonatkozó szelektivitást befolyásolja akkor, ha párhuzamos láncreakciók esete áll fenn. A másik határeset ennek a fordítottja, vagyis amikor a β -törés a domináns a hidrogén-elvonással szemben. Ez az ún. Rice-Kossiakoff rezsím, amelyik a gázfázisú alapanyagok pirolízisének a domináns, vagyis jellemzően a magasabb hőmérsékleteken. Ha tehát a β -törés a gyorsabb, akkor ez fog folytatódni addig, amíg a gyökben nincs több olyan C-C kötés, ami felhasadhat. Ha pedig az intramolekuláris hidrogén-absztrakció (izomerizáció) a gyorsabb lépés, akkor a gyökök egyfajta egyensúlyi eloszlásának állapota fog beállni, megelőzve a töréseket. Ezek az izomerizációs lépések a stabilabb gyököknek kedveznek és a nagyobb molekulák képződésének irányába befolyásolják a termékeloszlást (kevesebb etilén keletkezik).

I.2. A hőbontás folyamatának modellezése

A fenti folyamat analitikus modellezése, vagyis a reakciósebességek matematikai leírása szempontjából többfajta megközelítés ismert; ezek közül kettőt említünk. Az egyik a kvázi-egyensúlyi állapot felőli, a másik az ún. hosszú-lánc megközelítés. Az előbbi azt teszi lehetővé, hogy elhanyagoljuk azt a viszonylag kis különbséget, ami a nagyon reaktív közbelső gyökök képződési és bomlási sebessége között van. Az utóbbiban rejlő egyszerűsítési lehetőség pedig az, hogy a reakciósebességi egyenletben elhanyagolhatjuk a láncindító és lánczáró reakcióknak a láncvívőkhöz képest viszonylag kis sebességét. A két megközelítés kombinációjával kiszámítható az alapanyag globális eltűnési sebessége. Ennek alapján a hosszú-láncú reakciósebességi egyenlet egyszerűen az alapanyag fogyásának sebessége a láncvívő reakció-lépésekben. Tehát:

$$r = k_H[b][aH] \quad (1.1)$$

Ezek után a **b**-gyökök koncentrációja $[b]$ felírható az alapanyag koncentrációjának $[aH]$ függvényében úgy, hogy a **b**-gyökök „tisztá” reakciósebességének felírásához alkalmazzuk a kvázi egyensúlyi állapotra vonatkozó megközelítést, vagyis:

$$r_b \approx 0 = k_b[a] - k_H[b][aH] \quad (1.2)$$

ezek után pedig a teljes gyök-populáció „tisztá” reakciósebességét:

$$r_{gyök} \approx 0 = 2k_i[aH] - 2k_{z1}[a]^2 - 2k_{z2}[b][a] - 2k_{z3}[b]^2 \quad (1.3)$$

A két egyenlet kombinációjából könnyen kiszámítható az **a** és **b** gyök koncentrációja, majd a hosszú-lánc megközelítést alkalmazva, az alapanyag globális eltűnési sebessége is. Ez utóbbi az alábbi kifejezéssel írható le:

$$r = k_H k_i^{\frac{1}{2}} \frac{[aH]^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{k_{z1}(k_H[aH])}{k_b^2} + \frac{k_{z2}(k_H[aH])}{k_b} + k_{z3} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.4)$$

Ezt a viszonylag bonyolult kifejezést azonban van mód egyszerűsíteni, ha pl. a három lánczáró lépés közül az egyiknek a sebessége jelentősen nagyobb, mint a másik kettőé. Ha figyelembe vesszük, hogy gyökök rekombinációs lépéseiben a reakciósebességi állandók meglehetősen érzéketlenek a gyökök identitására nézve, akkor első közelítésben azt várjuk, hogy a három lánczáró lépés sebességi állandói közelítőleg egyenlők ($k_{z1} \approx k_{z2} \approx k_{z3}$). Vagyis a lánczáró lépések relatív sebességeit az **a** és **b** gyökök relatív koncentrációi fogják meghatározni. Ha tehát $[a] \gg [b]$, ami azt jelenti, hogy $k_H[aH]/k_b \gg 1$, akkor a mi esetünkben az első lánczáró lépés lesz a leggyorsabb, vagyis a reakciósebesség egyenletének alakja az alábbi formára egyszerűsödik:

$$r = \left(\frac{k_i k_b^2}{k_{z1}} \right)^{\frac{1}{2}} [aH]^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

Ha pedig $[a] \ll [b]$, akkor a harmadik lánczáró lépés lesz a leggyorsabb, vagyis az 1.4-es egyenlet az alábbi egyszerűbb formát kapja:

$$r = \left(\frac{k_H k_i}{k_{z3}} \right)^{\frac{1}{2}} [aH]^{\frac{3}{2}} \quad (1.6)$$

Bizonyos esetekben a legnagyobb koncentrációban előforduló gyökök átmeneti, instabil végterméket képeznek (pl. peroxidot). Ilyenkor a visszafelé lejátszódó reakció nagyon gyors, vagyis a lánczárás nettó sebessége lassú lesz. Ilyenkor a kereszt-kombinációs lépés lesz a domináns és a reakciósebesség az alábbiak szerint írható fel:

$$r = \left(\frac{k_H k_b k_i}{k_{z2}} \right)^{\frac{1}{2}} [aH] \quad (1.7)$$

A fenti egyenletekben (1.1 – 1.7) r a reakció sebességét, k pedig a sebességi állandót jelöli. Természetesen analitikus megoldások ettől bonyolultabb mechanizmusok esetében is léteznek (pl. paraffin oldalláncot tartalmazó aromás gyűrűk esetére), amikor a reakciósebességek a fentiekénél bonyolultabb kifejezésekkel írhatók fel.

A mechanisztikus modellezés következő lépéseként lássunk egy teljesen numerikus modellt, amikor a komponensek koncentrációjának változását követjük a reaktorban. Ha feltételezzük az anyagáram egyenletes sebességét, akkor a koncentráció-változás az alábbi egyenlettel írható fel:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_j v_{ij} r_j \quad (1.8)$$

ahol t a tartózkodási idő, v_{ij} az i komponens sztöchiometrikus együtthatója a j -dik reakcióban és r_j a j -dik reakció sebessége. Ilyenkor nincs ugyan szükség a kvázi-egyensúlyi, vagy a hosszú-lánc megközelítésre, de egyenként meg kell oldani az egyenleteket, amihez minden egyes lépéshez szükség van a reakciósebességi állandók ismeretére. Ezek meghatározásáról a későbbiekben lesz szó. Az egyenletrendszer megoldását tekintve ma már szerencsére olyan számítógépes software-ek állnak rendelkezésre, melyek teljesen mentesítenek az egyenletek 'kézi' megoldása alól. Az ismertebbek közül ilyen a MATLAB, MATCAD és a CHEMCAD, a talán kevésbé ismertek közül pedig az ACUCHEM, a KINAL, KINETICUS és a CHEMKIN. A felsorolás természetesen a teljesség igénye nélkül készült. Az említett software-ek típustól függően igénylik a különböző input-adatokat. Némelyikük igen széles termokémiai adatbázissal is rendelkezik, míg mások csak az egyenletrendszer kezelésére alkalmasak. Az ilyen módon kapott modellek megbízhatóságának értékelésében sokat segít, ha elvégezzük rajtuk az un. érzékenységi, (reakció)sebességi és bizonytalansági elemzéseket. Az első azt jelenti, hogy a jellemző komponensek koncentrációjának változását ellenőrizzük a modell paramétereinek változtatásának (pl. sebességi állandók) függvényében. Nagyon sok szimulációs software rendelkezik ezzel az opcióval. Az érzékenységi elemzések eredményei általában egy vagy több un. érzékenységi együttható formájában jelennek meg, melyek megmutatják, hogy az adott paraméter egységnyi változtatása esetén milyen mértékben változik a választott komponens koncentrációja. Numerikus formában:

$$S_{ij} = \left(\frac{dC_i}{dp_j} \right) \left(\frac{p_j}{C_i} \right) = \frac{d \ln C_i}{d \ln p_j} \quad (1.9)$$

A második típusú elemzés azt jelenti, hogy a reakciósebességek 'tisztá' elemzését végezzük el, vagyis csak ezeket vizsgáljuk meg a reakció bizonyos körülményei között, pl. konstans üzemi paraméterek beállításával. Ennek célja az, hogy azonosítani tudjuk a legnagyobb sebességgel lejátszódó reakciókat – vagyis azokat, amelyek végső soron vezérelnek az adott folyamat reakció-rendszerét. A harmadik elemzés azért szükséges, mert a rendszerbe bevitt kinetikai paraméterek és termokémiai adatok szinte mindegyike hordoz valamilyen mértékű bizonytalanságot. Ráadásul, ezek mértéke változó, végiggyűrűznek a teljes modellen, és végül bizonytalanságot kreálnak a termékeloszlásban is. A számításokban az input-adatok bizonytalansága folytán képződő bizonytalanságoknak a becslésére módszereket dolgoztak ki (ilyen pl. a Monte Carlo módszer). Ez a módszer a modellben lévő minden sebességi állandót levezet egy valószínűségi eloszlásból, majd meghatározza minden eloszlás varianciáját és középértékét az elfogadott sebességi állandóhoz és annak bizonytalanságához viszonyítva. Ezek után lehet numerikus módszerekkel kiszámítani a kívánt koncentráció-profilokat és statisztikai elemzések alapján meghatározni az adott paraméter bizonytalanságát [5].

Ha tehát egy kinetikán alapuló, kvantitatív, a termékeloszlásra nézve prediktív modellt akarunk készíteni, akkor szükségünk van az ún. Arrhenius-paraméterekre (aktiválási energia, frekvencia-faktor). Ezek meghatározására többfajta módszer létezik és egy jelentős részük a publikált irodalomban is fellelhető. A paramétereket a tárgyi kutatások kezdetén gyakorlati kísérleti módszerekkel határozták meg, amit becslési és számítási módszerek követtek. Ez utóbbiak alapja a kvantum-kémiai ismeretek felhasználása, valamint annak felismerése, hogy az azonos csoportba tartozó szénhidrogén molekulák a hőbontás során hasonlóan viselkednek. Az utóbbi évtizedben az említett módszerek kombinatív alkalmazását jelentős mértékben segítette a számítástechnikai eszközök fejlődése is. Ez azt jelenti, hogy az egyre pontosabb becsléseket mind a már említett computer programok, mind pedig a gyakorlati mérési eredményekhez viszonyítottan (akár laboratóriumi, akár üzemi kísérletekkel) le lehet ellenőrizni. Ügyelni kell azonban arra, hogy a kinetikai paraméterek helytállóságát – függetlenül azok forrásától – le kell ellenőrizni. Erre legkézenfekvőbb és talán legegyszerűbb a termodinamika ismert törvényszerűségeinek az alkalmazása, pl. az alábbi levezetés szerint: az egyensúlyi reakciókban az előre és a visszafelé lejátszódó reakciók sebességi állandóinak hányadosa nem más, mint a reakció egyensúlyi állandója (K_c). Vagyis:

$$\frac{k_{fwd}}{k_{rev}} = K_c \quad (1.10)$$

További törvényszerűség, hogy:

$$K_c(RT)^{\sum v_i} = K_p = \exp(-\Delta G^0/RT) \quad (1.11)$$

Ahol v_i az i részecske sztöchiometrikus együtthatója (pozitív a termékek, negatív a reagensek esetében), ΔG^0 a reakció szabad energiájának változása standard állapotban, R az egyetemes gázállandó, T pedig az abszolút hőmérséklet. Ha felismerjük, hogy $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, és hogy $k = A \exp(-E/RT)$, akkor ezekből az is következik, hogy:

$$E_{fwd} - E_{rev} = \Delta H^0 - RT \sum v_i \quad \text{és} \quad \frac{A_{fwd}}{A_{rev}} = (RT)^{-\sum v_i} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R} - \sum v_i\right) \quad (1.12)$$

Ahol E és A az Arrhenius-féle aktiválási energia ill. pre-exponenciális faktor, ΔS pedig az alapanyag termékké történő átalakulását kísérő entrópia-változást jelöli.

A kinetikai paraméterek meghatározása olyan termokémiai-kinetikai megközelítés alapján is lehetséges, ahol a sebességi állandó és egy elemi, gázfázisú reakció jellemzőinek összefüggését alkalmazzuk a hagyományos átmeneti állapot elmélete szerint. Ennek alapján:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^{o*}}{R} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H^{o*}}{RT} \right) \quad (1.13)$$

ahol k_B a Boltzmann-, h pedig a Planck-féle állandót jelöli, ΔS^{o*} és ΔH^{o*} az aktivált komplexek és a reagensek entrópiái és entalpiái közötti különbség. Az átmeneti állapot elmélete szerinti összefüggés (1.13) nagyon hasonló az Arrhenius-egyenlethez, mely alapján a kinetikai paraméterek az alábbiak szerint számíthatók ki:

$$E = \Delta H^{o*} + RT - P\Delta V^{o*} \quad (1.14)$$

$$A = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^{o*}}{R} \right) \exp \left(\frac{1 - P\Delta V^{o*}}{RT} \right) \quad (1.15)$$

Ahol ΔV^{o*} a standard aktiválási térfogat. Nem összenyomható fluidumok esetében a $\Delta V^{o*} = 0$ és gázfázisban, ideális gázokra vonatkoztatva $P\Delta V^{o*} = \sum v_i RT$. Az 1.14- és 1.15-ös egyenletekben szereplő entalpia, ill. entrópia különbségeket ki lehet számolni a standard képződési entalpiákból, a standard entrópiákból, a fajhőkből és a reakció sztöchiometriájából. Ezek az adatok vagy megtalálhatók a kézikönyvekben – vagy pedig nem. Utóbbi esetben nem marad más lehetőség, mint az adatok becslése az adott reagensek vagy a belőlük képződött átmeneti termékek esetében. Szerencsére, erre is állnak rendelkezésre kidolgozott módszerek. A standard képződéshőket, entrópiákat és fajhőket a termodinamikai statisztika eszközeivel, a Benson által kifejlesztett, a csoportokra vonatkozó additív módszerrel lehet jó pontossággal becsülni – különösen a célra kifejlesztett computer-programok segítségével. Ez a módszer elsősorban a molekulák és szabad gyökök esetében lehet eredményes, azonban az átmeneti komplexekre vonatkozóan – különösen ezek entrópiáinak számításánál – már egy kisebbfajta kémiai modellt kell készíteni, hogy a kötések hosszát, elhelyezkedését minél pontosabban figyelembe tudjuk venni. Ezt a módszert tehát a molekula modellezést kevésbé ismerők számára nem ajánljuk. Kevésbé bonyolult módszer a szabad energia lineáris összefüggésének alkalmazása, ami Evans-Polányi összefüggés néven ismert. Ennek lényege, hogy az ugyanabba a csoportba tartozó reakciók esetében két elemi lépés aktiválási energiái közötti különbség (ΔE) egyenesen arányos a két lépés reakcióhőinek a különbségével $\{\Delta(\Delta H^0)\}$. Ennek alapján egy adott családba tartozó bármelyik reakciólépés aktiválási energiáját meg lehet becsülni az alábbi összefüggés alapján:

$$E = E_0 + \alpha \Delta H^0 \quad (1.16)$$

Ahol az E_0 egy termikusan semleges reakció aktiválási energiája, az α pedig egy arányossági tényező, melynek értéke 0 és 1 között van. Az α értéke az átmeneti állapot elhelyezkedésére vonatkozóan ad egy megközelítő jelzést, a reakció koordinátái mentén. Az 1-hez közeli érték a termék-közeli állapotot jelzi. A homolitikus disszociáció pl. tipikusan ebbe a csoportba tartozik. Ennek a fordítottja, vagyis a 0-hoz közeli érték jelzi a korai átmeneti, vagyis a reagens-közeli állapotot. Egyensúlyi reakciókról lévén szó, a fordított irányú reakció arányossági tényezője természetesen $1 - \alpha$ kell, hogy legyen.

A harmadik csoportba az ún. „ab initio” kvantumkémiái számítások tartoznak, amelyekkel viszonylag nagy pontossággal lehet meghatározni a kinetikai paramétereket. Ezek lényege, hogy az elektron-szerkezet ismeretében viszonylag nagy pontossággal lehet előre jelezni a különböző átmeneti állapotok részecskéinek konfigurációját és kiszámítani az Arrhenius-paramétereket. A legújabb kutatások publikált eredményeiben [6] a szénhidrogének hőbontására is találunk kiválóan levezetett példákat.

Végül, de nem utolsó sorban, az említett módszerek kombinációja, valamint a számítógépes szimulációs programok alkalmazása is hozhat jó eredményeket, melyre a jelen dolgozat későbbi fejezeteiben szeretnénk példákkal szolgálni.

I.3. A kinetikai és matematikai modellek alkalmazása az olefinek előállításához

A kinetikai és matematikai modellek egyre szélesebb körben alkalmazott eszközök az olefingyártás termék-hozamainak előrejelzésénél, a gyártás paraméter-rendszerének optimális kialakításánál, a tervezésnél és a berendezések felújításánál egyaránt. A kettő együttes említése nem véletlen, hiszen a reakció-rendszerek pontos kinetikai leírása képezi a mechanisztikus modellek alapját. Gyakran matematikai eszközökkel történik a kinetikai paraméterek meghatározása, de a folyamat anyag- és energia-mérlegének leírásánál, valamint az áramlási viszonyok meghatározásánál ez utóbbi eszközök alkalmazása nélkülözhetetlen. A termékhozamok minél pontosabb ismeretén túlmenően a gyártók további igénye, hogy az elkészült hozam-modelleket be lehessen építeni gazdasági optimalizáló programokba, hogy a ráfordítások, ill. a profit minél pontosabban számíthatók legyenek. Ez azt jelenti, hogy a modellt „hozzá kell hangolni” a gyakorlati mérési eredményekhez, különben nem használható eredményesen.

A kinetikai modell elkészítésének kulcskérdése az Arrhenius-paraméterek ismerete ill. meghatározása, melyről az előzőekben már beszéltünk. Nem esett szó viszont a szénhidrogének hőbontását kísérő mellék-reakciókról, melyek mind a termékhozamokat, mind pedig a berendezés (bontókemence) teljesítményét károsan befolyásolják. Ezek közül a kokszt és a CO képződésének van a legnagyobb gyakorlati jelentősége. Az előbbi tekintetében egyre intenzívebb kutatások folynak [7-10], míg az utóbbiról nem igen lehet említést találni a publikált szakirodalomban. Ennek oka lehet az is, hogy a CO képződése a kokszt jelenlétének egyfajta következménye az ún. vízgáz-reakció lejátszódása ($C + H_2O = CO + H_2$) okán. A szekunder reakciókkal egy későbbi fejezetben részletesebben foglalkozunk.

A hozam-modellek pontosságát az alkalmazott kinetikai paraméterek megbízhatósága erősen befolyásolja – ezek értékei ugyanis jelentős mértékben függenek a meghatározás körülményeitől, ill. módszereitől. Ugyanannak a szénhidrogénnek a bontása során más hozamokat kaphatunk egy laboratóriumi vagy kísérleti (pilot) reaktorban és megint másokat gyártási üzemi körülmények között. A bonyolult összetételű elegyek bontása során alkalmazott számítási módszerek (a kinetikai paraméterekről van szó) pedig általában jelentős egyszerűsítéseket tartalmaznak. Mindezek következtében az elkészült modellt minden esetben komoly vizsgálatoknak kell alávetni. Az ellenőrzések szükségességének további oka, hogy a hőátadás és a gázelegyek (a bontott gáz, valamint a füstgáz) áramlásának modellezése során is alkalmaznak jelentős egyszerűsítéseket. Ilyenek pl:

- a csőrektor modelljének egydimenziós megközelítése, amely figyelmen kívül hagyja a hőmérséklet-gradienst, vagy
- a reakcióelegy ideális gázként való viselkedésének koncepciója.
- a technológiai (hígító) gőz inertként való viselkedésének feltételezése,
- valamint a radiációs hőátadás figyelmen kívül hagyása további ilyen egyszerűsítések.

A hőátadás során nem tudunk számolni a lerakódott kokszt réteg vastagságával (pláne nem annak keménységével), sem pedig a csövek fém-ötvözeteinek katalitikus hatásával,

érdeességével, anyagminőség-változásaival. Ha ezek mellett figyelembe vesszük, hogy egy bonyolultabb összetételű szénhidrogén-elegy (vegyipari benzin, vagy gázolaj) bontásánál a reakció-rendszer két-három ezer reakcióból áll több-száz molekula és gyök részvételével, akkor könnyen belátható, hogy bizonyos egyszerűsítések nélkül a rendszer matematikai-kinetikai szempontból kezelhetetlen lesz. Ha az alkalmazott egyszerűsítéseink helytállóak, még mindig vihetünk be hibákat a rendszerbe pl. azzal, ha a mérleg-egyenletek „merevségét” nem vesszük figyelembe. Ez azt jelenti, hogy a szóban forgó differenciál-egyenletek integrálásánál nem alkalmazhatunk sem túl kicsi, sem túl nagy lépéseket, mivel mindkét esetben pontatlan eredményt kapunk. Az utóbbi matematikai szempontból egyértelmű, de az előbbinek kinetikai okai vannak. A lejátszódó reakciók sebességei között ugyanis több nagyságrendnyi különbségek vannak; emiatt a túl kis lépéseknél a lassúbb reakciók nem játszódnak le az adott differenciál-elemben. Ez pedig bizonyosan téves hozam-adatokhoz vezet.

Az elkészült modell ellenőrzését tekintve sem vagyunk könnyebb helyzetben. Az elméleti ellenőrzési módszerek egy részéről az előbbiekből már esett szó, de a gyakorlati módszerek legalább ennyire fontosak. Ezeket sorra véve a következőket állapíthatjuk meg:

- az alapanyag komponensenkénti összetételének mérése szerencsére ma már nem jelent nagy nehézséget még bonyolultabb összetételű elegyek esetében sem, hiszen erre a legmodernebb kromatográfok és kromatogram-kiértékelő szoftverek már alkalmasak.
- a csőreaktor hőmérséklet-profilját a kísérleti berendezésekben mérésrel lehet követni, viszont az ipari bontókemencék esetében ez már nem lehetséges. Egyrészt azért, mert ilyen mérőhelyek számos okból nincsenek kialakítva (a hőfokprofil ismerete nem üzemelési, hanem tervezési kérdés; másrészt az ilyen mérőhelyek kialakítása olyan műszaki problémákat vetne fel, melyek megvalósítása jelentősen drágítaná a berendezést).
- a csőfal hőmérsékletének mérése optikai pirométerekkel a kemencén kívülről lehetséges ugyan, de a mért pontok kijelölését a kémlelőnyílások elhelyezkedése jelentősen behatárolja. Fentiek miatt a hőfokprofil meghatározása csak számítással lehetséges, amihez egyrészt szükséges a csőanyag hő-átszármaztatási tényezőjének ismerete, másrészt a kemence tüzelését is modellezni kell a füstgázok által kreált áramlási, hőátadási folyamatok ismeretéhez. Mindez lehetséges és megoldható, de ehhez ilyen irányú ismeretek és eszközök szükségesek. Az égőgyártó cégek által használt CFD-modellek (Computer Fluid Dynamics) erre (is) kiválóan alkalmasak.
- a következő ilyen probléma a bontott gáz összetételének meghatározása. Kísérleti berendezések esetén ez nem jelenthet különösebb gondot, a nagyléptékű ipariaknál viszont annál inkább. A probléma nem magával a mérésrel van, hanem a mintavétellel. Az ipari process-kromatográfok mintavevői nem képesek úgy kondicionálni a mintát, hogy az a normál állapotban folyadékfázisú szénhidrogéneket is mérni tudja. Ezért az ilyen mérések eredményei – mivel csak a gázfázist mérik – pusztán tájékoztató jellegűek. Jelentőségük mégis nagy, mivel alkalmasak pl. a pirolízis szigorúságának követésére. Mindezek következtében a hozam-adatok méréséhez kézi mintakezelésre és mintavételre van szükség, ami további hibák forrása lehet.
- végül, de nem utolsó sorban szólni kell az üzemi (vagy kísérleti) paraméterek mérésének pontosságáról, melyek közül a hőmérséklet mérésének pontossága a legkritikusabb. Egy $\pm 0,5\%$ pontosságú hőmérő – ami a gyakorlatban igen pontosnak számít! – 850°C -os COT esetében közel 10°C -os eltérést is mutathat a valós értékhez képest. Szélsőséges esetben ez 2-3%-os eltérést is jelenthet az etilénhozam tekintetében. Nem hagyhatjuk figyelmen kívül azt sem, hogy a különböző paraméterek értéke a több csőkiágóval rendelkező kemencéknél csövenként jelentősen eltérő lehet,

ami tovább nehezíti a mérési adatok értékelését és összehasonlítását a modell által adott eredményekkel.

Mindezt összegezve megállapíthatjuk, hogy az elkészült modell ellenőrzéséhez is nagyszámú, kellő körültekintéssel és szűrővel kiválasztott adatsorra van szükségünk, melyeket a modell „hangolásánál” végső soron abba be is építünk. Az így készült modellek tehát félig mechanisztikusak, félig empirikusak lesznek és mivel többnyire számítógép segítségével készülnek, nevezhetjük őket computer-modelleknek is.

Ezek után vegyük sorra a modell elkészítésének lépéseit. Magát a pirolízis-reaktort (kemencét) két alapvető részre kell szétválasztani: a csőreaktor belsejére, ahol a reakciók lejátszódnak és a tűztérre, ahol a bontáshoz szükséges hő képződik ill. ahonnan a reakcióelegy azt átveszi. Az előzővel kezdve: a reakcióelegy nagy áramlási sebessége miatt a csőreaktor-megközelítés elméletileg mindenképpen helytálló és az adott folyamatokat a legpontosabban írja le. Az anyagmérleget tekintve többfajta megközelítés is létezhet. Az egyik [11], hogy a reakciókra azok típusai szerint külön-külön írjuk fel a mérleget. Eszerint, a globális sebességet leginkább befolyásoló reakciók (hidrogén-absztrakció és molekuláris reakciók) anyagmérlege a következő egyszerű összefüggéssel felírható:

$$\frac{dc_i}{dl} = \frac{1}{w_g} \cdot \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (2.1)$$

ahol c_i jelenti az i reagens koncentrációját, l a csőreaktor hosszanti koordinátája, w_g a bontott gáz lineáris sebessége, r_j a j reakció sebessége, v_{ij} pedig az i komponens sztöchiometrikus együtthatója a j reakcióban.

A gyors reakciók (izomerizációk, C-C kötések hasadásai és hidrogén-felvételek) anyagmérlege pedig a következőképpen írható fel:

$$\frac{dc_i}{dl} = Y_{ik} \cdot \frac{dc_k}{dl} \quad (2.2)$$

ahol c_i a képződött i molekula vagy gyök koncentrációja, c_k pedig a stabilizálódott k gyök koncentrációja. Az Y_{ik} hozamot úgy lehet definiálni, mint a k gyök egy adott átalakulásának útját, viszonyítva az összes átalakulási módozathoz. Vagyis:

$$Y_{ik} = \frac{k_{ik}}{\sum_k k_{ik}} \quad (2.3)$$

ahol a k_{ik} a k gyök i terméké történő átalakulásának sebességi állandója, a $\sum k_{ik}$ pedig kifejezi az összes gyök-transzformáció sebességi állandóját, ill. azok összegét. Feltételezzük, hogy a gyökök lépésenként, teljesen átalakulnak termékekké, a reaktor minden egyes differenciálemében.

A kemence radiációs csőkiyójának energia-mérleget tekintve, a kokszképződés figyelembe vétele nélkül az alábbi mérleg-egyenletet írhatjuk fel [11]:

$$\frac{dT_g}{dl} = \frac{U_{wg} \cdot \pi \cdot d_{cg} (T_w - T_g)}{F_g \cdot C_{pg}} - \frac{1}{C_{pg}} \cdot \frac{dQ_g}{dl} \quad (2.4)$$

ahol T_g a bontott gáz hőmérséklete, U_{wg} a globális hő-átszármaztatási tényező a reaktorcső külső felületétől a reakcióelegyig, d_{cg} a reaktorcső (koksszal berakódott) belső átmérője, F_g az

időegység alatt betáplált alapanyag mennyisége, C_{pg} a bontott gáz átlagos fajhője, T_w a csőfal hőmérséklete és Q_g a reakcióhő. A reakcióhő a reagensek képződéshőinek változása alapján becsült, a reaktorcső minden egyes differenciál-elemében. Ez utóbbiakat, valamint a komponensek fajhőinek átlagát publikált irodalmi adatok alapján [3, 12, 13, 15] tudjuk kiszámítani. A radiációs cső falának hőmérsékletét is meg tudjuk becsülni az alábbi összefüggés alapján:

$$h_{fw} (T_f - T_w) = U_{wg} (T_w - T_g) \quad (2.5)$$

ahol h_{fw} a radiációs hőátadási tényező, T_f pedig a füstgáz hőmérséklete. Ezeket a következő összefüggések alapján lehet kiszámítani:

$$h_{fw} = k_h \frac{T_f^4 - T_w^4}{T_f - T_w} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{U_{wg}} = \frac{1}{h_{wg}} + \frac{d_{wg}}{2\lambda_w} \cdot \ln\left(\frac{d_{fw}}{d_{wg}}\right) \quad (2.7)$$

$$h_{wg} = 0,023 \cdot \text{Re}^{0,8} \cdot \text{Pr}^{0,4} \cdot \left(\frac{T_w}{T_g}\right)^{-0,55} \cdot \frac{\lambda_g}{d_{wg}} \quad (2.8)$$

ahol k_h egy empirikusan meghatározott paraméter, amelynek értékét az üzemben mért füstgáz- és csőfal-hőmérséklet függvényében kell meghatározni, h_{wg} a belső hőátadási tényező, λ_w a csőfal hővezető képessége, λ_g a bontott gáz hővezető képessége, d_{fw} a cső külső átmérője és d_{wg} a tiszta (koksztmentes) cső belső átmérője. A λ_w értéke természetesen a cső anyagának összetételétől függ (ötvözött Cr-Ni acél) és gyakorlati mérési adatok interpolálásával lehet meghatározni. A reakcióelegy viszkozitása és hővezető képessége az elegy hőmérsékletének, a gőz/szénhidrogén arányának és az átlag molekulasúlyának a függvénye.

Az adiabatikus zóna entalpia-mérlege a következőképpen írható fel:

$$\frac{dT_g}{dl} = -\frac{1}{C_{pg}} \cdot \frac{dQ_g}{dl} \quad (2.9)$$

az ún. kvencselési zónáé (ahol a gázelegy olyan hőcserélőkben hűl le, melyek köpenyoldalán kazántápvíz áramlik, gőzfejlesztés céljából) pedig:

$$\frac{dT_g}{dl} = \frac{U_{swg} \cdot \pi \cdot d_{sw} (T_g - T_s)}{F_g \cdot C_{pg}} - \frac{1}{C_{pg}} \cdot \frac{dQ_g}{dl} \quad (2.10)$$

ahol T_s a kazántápvíz (állandó) hőmérséklete. A kazántápvíz és a bontott gáz közötti globális hő-átszármaztatási tényezőt (U_{swg}) a következő összefüggésekből kapjuk meg:

$$\frac{1}{U_{swg}} = \frac{1}{h_{wg}} + \frac{d_{wg}}{2\lambda_w} \cdot \ln\left(\frac{d_{sw}}{d_{wg}}\right) \quad (2.11)$$

$$h_{wg} = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \cdot \frac{\lambda_g}{d_{wg}} \quad (2.12)$$

ahol d_{sw} a kvencshűtő csöveinek külső átmérője. A külső konvektív hőátadási tényezőt elhanyagoltuk, tekintettel a belső (h_{wg}) kiszámítására.

A reaktorcső belsejében, az annak mentén kialakult nyomáscsökkenést a következő összefüggéssel írhatjuk le:

$$\frac{dP_g}{dl} = \left\{ \frac{f}{d_{wg}} + \zeta(z) \right\} \cdot w_g^2 \cdot \frac{\rho_g}{2} \quad (2.13)$$

ahol f a súrlódási tényező, ζ az ívek ill. szerelvények lokális ellenállási tényezője, ρ_g az áramló gázelegy sűrűsége, w_g pedig annak sebessége. A fenti egyenletben szereplő súrlódási tényezőt (f) az alábbi tapasztalati összefüggés alapján [11] lehet kiszámítani:

$$f = 0,0054 + 0,396/Re^{0,3} \quad (2.14)$$

A tüztér modellezését tekintve is többfajta lehetőség közül választhatunk, bár egyik módszer sem egyszerű. Ezek közül talán a legelterjedtebb a tüztér felosztása különböző zónákra [11, 14], amely szerint a tüztérben – annak geometriai jellemzői alapján – a zónák közötti radiációs, konvektív és/vagy konduktív hőátadást egyaránt figyelembe veszi. Mivel az ilyen jellegű modell készítése nem tárgya a dolgozatnak, ennek részletes ismertetésétől eltekintek. Az ipari gyakorlatban ettől elterjedtebb a különféle számítógépes modellek alkalmazása, pl. a már említett CFD. Jelen dolgozatban is számítógépes módszert alkalmaztam, ahol a csőreaktort egy olyan állandó hőmérsékletű hő-tartályba helyezve tételeztem fel, melynek hőmérséklete azonos a tüztérben áramló füstgázok hőmérsékletével. Természetesen erre a koncepcióra is vonatkozik a fentebb már említett egyszerűsítő feltevés, miszerint a radiációs hőátadást figyelmen kívül hagytam. Ezek után vegyük sorra a hőbontás folyamatát szimuláló modellek elkészítésének lépéseit.

I.3.1. A reakcióháló elkészítése

Annak eldöntése, hogy milyen modell írja le legpontosabban az adott rendszert, a mechanisztikus modellek létezése óta tulajdonképpen nem kérdés. Ezek pontossága – ahogy azt az előzőekben már említettük – messze meghaladja a más típusú (empirikus vagy molekuláris) modellek pontosságát. A kérdést ezért inkább a vizsgálandó alapanyag összetétele, valamint a rendelkezésünkre álló idő és eszközök döntenek el. Ha ugyanis egy bonyolultabb összetételű anyagot (vegyipari benzin vagy gázolaj) pirolizálunk, akkor egy két-három ezer reakcióból álló rendszert kell kezelnünk, melyekben több száz molekula és gyök vesz részt. Egy ilyen nagy rendszer kezeléséhez mind kinetikai, mind matematikai szempontból különleges módszerek alkalmazására van szükség, ami hosszú időt és jól szervezett team-munkát igényel. Jó példa erre a TECHNIP (KTI) gondozásában kifejlesztett SPYRO nevű modell, melynek elkészítése több mint két évtizedes kutatómunkát vett igénybe. Az eredmény azonban megérte a fáradságot, mivel a modell ma már gyakorlatilag mindenfajta alapanyag (még a legnehezebb frakciók is) pirolízise esetén nagy pontossággal reprodukálja a hozam-adatokat és tervezési célokra is kiválóan alkalmas. Az eszközöket tekintve elsősorban azok kihasználási ideje lehet döntési szempont, mivel a folyamatok szimulációja ma már mindenütt számítógép igénybe vételével történik. Gázfázisú alapanyagok esetében csoportosítási algoritmusok alkalmazása nélkül is készíthető

mechanisztikus modell, ha ismerjük az alapanyag és a bontott gázelegy pontos összetételét. Jelen dolgozatban egy ilyen modell készítését választottam, mivel pontos mérési adatok álltak rendelkezésre.

A reakcióháló elkészítésénél tehát minden, elméletileg lejátszódó reakciót figyelembe kell venni és csoportosítani kell azokat vagy a fentebb leírt, vagy más rendszerezési koncepció szerint. A reakciók felírásánál, ill. a csoportosításnál azonban figyelembe kell venni néhány olyan alapelvet, amelyek alkalmazása nélkül bizonyosan téves hozam-eredményeket kapunk:

- a telített szénhidrogén-molekulák bomlásánál nemcsak a C-C kötések hasadását, hanem a C-H kötésekét is figyelembe kell venni; ez alól csak a metán molekula C-H kötései és a stabil aromás gyűrű hasonló kötései a kivételek, mivel ezek a pirolízis során alkalmazott hőmérsékleteken nem hasadnak. A kezdeti mechanisztikus modellek készítésénél minden C-H kötést stabilnak tekintettek [16, 17], ami a hidrogén-hozamokban téves eredményekhez vezetett.
- a szabadgyökös mechanizmus szerint lejátszódó reakciók mellett figyelembe kell venni néhány „tisztán” molekuláris reakciót is, mert ezek mellőzése a nagyobb szénatom számú olefinek hozamában adhat hibás eredményeket; ilyenek pl. a hidrogén addíciója a több kettős kötést tartalmazó olefinekre vagy az acetilénekre:



- a hőbontás reakcióinak nagy része egyensúlyi reakció, tehát a visszafelé lejátszódó reakciókat is figyelni és „párosítani” kell; ez alól kivétel a metán és az aromások képződése, melyek nem bomlanak el. Ezeket a szakirodalom helyenként „amortizációs” reakcióknak is nevezi:



- bár az izomerizációs reakciók is reverzibilisek, az oda- ill. visszafelé lejátszódó reakciók kinetikai paraméterei nem azonosak; pl. a stabilabb butén-1 butén-2-vé alakulásához 42 kJ/mól aktiválási energia szükséges, míg visszafelé 32 kJ/mól [11]. A sebességi állandó viszont az utóbbi esetben nagyobb (0,06 ill. 1,7 s⁻¹). Ebből adódóan természetesen a két reakció frekvencia-faktora sem azonos.

A reakcióháló szerves része a kinetikai paraméterek reakciókhoz történő hozzárendelése, amely a rendszer elkészítésének legnehezebb részét jelenti. Bonyolultabb összetételű elegyek krakkolása esetén ez különböző mérések, kísérletek és számítások elvégzése nélkül nem is lehetséges. Tiszta gázok (etán, propán, n- és i-bután) és elegyeik pirolízise esetén azonban a szakirodalom [16-19] is bőségesen szolgál kinetikai adatokkal. A két szélső eset között – pl. bonyolultabb összetételű gázelegyek esetén – a kinetikai paraméterek meghatározására alkalmas módszerek kombinációja vezethet eredményre. Pl. a paraméterek egy részét szakirodalomban publikált adatokból „adoptáljuk”, a többit pedig becslés után pontosítjuk, vagy számítjuk. A kinetikai adatok minél pontosabb, un. első becsléséhez jó támpontot adnak a hasonló csoportba tartozó reakciók közötti analógiák, melyeket röviden az alábbiakban foglalunk össze:

- Ha a referencia-reakció(k) esetében bebizonyosodott, hogy a kísérleti adatok az aktiválási energiák és frekvencia-faktorok tekintetében összhangban vannak az elméleti alapokon feltételezettekkel, akkor az analóg reakciók esetében azok beállíthatók; ügyelni kell azonban a szimmetrikus variációkra és a kémiai kötések pozícióira. Olyan megfontolások alapján tehetjük mindezt, miszerint az átmeneti

komplexekre (legalábbis a szénhidrogének pirolízise esetében) – mind a molekulák, mind a gyökök esetében – a csoportok additív szabályai érvényesek.

- Ez az analógia legnagyobb mértékben a H-atomot (gyököt) elvonó reakciókra érvényes. A feltételezés szerint ugyanis (melyet a gyakorlati mérések is igazoltak) az ilyen típusú reakciók sebességi állandói egy H-atom elvonásának esetében csak az atom típusától függ (első-, másod- vagy harmadrendű telített-, első- vagy másodrendű telítetlen, stb. szénatomon van).
- Ugyanezen hasonlósági szabály értelmében feltételezzük, hogy bármilyen, H-atomot elvonó reakció sebességi állandójának frekvencia-faktora csak az elvonó gyök típusától függ és független az elvont H-atom típusától.
- A harmadik egyszerűsítő feltevés pedig az, hogy a különböző típusú H-atomok elvonási reakcióinál az aktiválási energiák közötti különbség független az elvonó gyöktől; ez utóbbi feltevés azonban szigorúan elméleti szempontból véve már kevésbé helytálló: ugyanis a nagyon rezonáns gyököknél (mint pl. az allil-, vagy a ciklopentadiénből származó gyök) ettől a szabálytól el kellene térni.
- Egy általánosan elfogadott másik egyszerűsítési szabály a kettős kötésekre addicionálódó gyökökre vonatkozik (ugyanígy érvényes azonban a hármas-, diénes- és aromás kötések esetében is): a sebességi állandó csak a kötés helyzetétől (α , β) és típusától (kettős-, hármas-, stb.) függ.
- A további szabályok a rekombinációk állandóira vonatkoznak (kivételt képeznek azok, amelyek 6-7-nél kisebb szénatom-számú molekulák képződéséhez vezetnek, mivel ezek általában, energetikai okokból, ún. „harmadik-test” reakciók): ezek aktiválási energiája nulla és a frekvencia-faktort a megfelelő ütközési arányok és az ütköző testek effektív orientációjának feltételezésével meg lehet határozni.
- Ezen túlmenően, az eltérő típusú gyökök rekombinációinak sebességi állandóit az azonos gyökök geometriai eltéréseinek alapján lehet megbecsülni.
- Következésképpen, az iniciáló (láncszakadási) reakciók – melyek a fentiek fordítottjai – állandóit is meg lehet határozni az említett megfontolások alapján.

Bár a fentebb felsoroltak logikusak és kétségtelenül termodinamikai törvényszerűségeken alapulnak, az ellenőrzés (vagyis a gyakorlati hozamok mérése) során ezeket – és főleg a tapasztalt eltérések okait – alaposan fel kell tární. A későbbiekben, a vizsgált kemence modelljének elemzése során, erre részletesen ki fogok térni.

Hasonló szabályokat lehet alkalmazni a gyökök izomerizációja során történjen az belső H-elvonással, (gyűrű képződése az átmeneti állapotban) vagy belső addícióval a telítetlen kötésekre, aminek következtében gyűrűs gyök képződik. Ezeknek a reakcióknak a frekvencia-faktorai az általános $ekT/h \exp(\Delta S \neq /R)$ kifejezésből vezethetők le (ahol e a természetes alapú logaritmus alapszáma, k a Boltzmann-állandó, h a Planck-féle állandó, T az abszolút hőmérséklet, $\Delta S \neq$ az entrópia változása az átmeneti állapotban, R pedig az egyetemes gázállandó). Ezeknek az izomerizációs reakcióknak az aktiválási energiái azokból az általános törvényszerűségekből vezethetők le, miszerint figyelembe kell venni a gyök típusát, amelyik elvonja, vagy adja a H-atomot, az elvont H-atom típusát, a telítetlen kötés helyzetét és típusát, valamint az esetleges alakváltozást a gyűrű képződésénél.

Az előzőekben felsorolt hasonlósági és egyszerűsítési szabályok egyfajta útmutatást adnak a reakcióháló készítésekor az elemi reakciók paramétereinek becslésekor, ill. támpontokat jelentenek az ellenőrzések során. A mechanisztikus modellek készítésekor ugyanis bizonyos egyszerűsítések elengedhetetlenek ahhoz, hogy a modell kezelhető legyen. Ügyelni kell azonban arra, hogy az egyszerűsítések ne menjenek a pontosság kárára; ennek ellenőrzéséhez az egyszerűsített modell eredményeit mindig hasonlítsuk össze a teljesével, ha ez lehetséges. Szénhidrogén-elegyek krakkolása esetén a kinetikai paraméterek meghatározásakor nem feledkezhünk meg a komponensek egymásra gyakorolt hatásáról sem. *Illés és munkatársai*

[20-22] pl. részletesen vizsgálták egy izooktánból, n-heptánból és ciklohexánból álló elegy bomlási sebességét, és összehasonlították a komponensek tiszta állapotban történő bomlásának sebességével. Megállapították, hogy a komponensek tiszta állapotban történő bomlásának sebessége az alábbi sorrend szerint csökken:

$$\text{Izooktán} > \text{n-heptán} > \text{ciklohexán}$$

A komponensek elegyítése esetén az izooktán jelenléte növeli a n-heptán és különösen a ciklohexán bomlási sebességét. Ugyanakkor a leglassabban bomló ciklohexán jelenléte csökkenti a másik két komponens bomlási sebességét is. A komponensek egymás bomlási sebességére gyakorolt hatása ugyanis elsősorban a fő láncvivő gyökök koncentrációinak módosulásában nyilvánul meg. Ez utóbbi pedig a láncindító termikus disszociációs reakciók sebességi állandóinak viszonylagos értékétől függ. Az említett példa esetén a magyarázat tehát az, hogy a fő láncvivő metil-gyök koncentrációja elegyben-bomláskor nagyobb, mint a tiszta komponens bomlásakor. Mindezeket figyelembe véve, a vizsgált kemence alapanyagának bomlására vonatkozó reakció-hálót úgy kell elkészíteni, hogy a kinetikai paraméterek meghatározásánál számításba vegyünk a komponensek elegyben történő viselkedését is. Ezek alapján könnyen belátható, hogy a reakcióháló elkészítésénél a pontos hozam-eredmények eléréséhez igen körültekintő alaposággal kell eljárni.

I.3.2. Az anyag- és energiamérleg, valamint a reakcióelegy áramlásának modellezése

Ahogy azt az előzőekben láttuk, egy dinamikus vegyipari folyamat matematikai modellje általában egy (vagy több) lineáris, vagy nem lineáris differenciál egyenlet-rendszerből áll. Ezek az egyenletek írják le a folyamat anyag- és energia-mérlegét, valamint a reakcióelegy áramlását a reaktorban, vagyis a pirolízis-kemencében. Az egyenlet-rendszerek megoldása jelenti tulajdonképpen az adott folyamat szimulációját. Bár a számítástechnika ma már mentesít minket az egyenletek „kézi” megoldásától, a megoldási módszerek ismerete mégis elengedhetetlen a folyamat működésének a változások követésének megértése szempontjából. Az alábbiakban bemutatunk néhány technikát az egyenlet-rendszerek megoldására, azok kezelésére. Az egyszerűsítés kedvéért vegyünk először egy egyedüli, n -ed rendű, *homogén* rendszereket leíró, lineáris, közönséges differenciál-egyenletet, melynek formája az alábbi [23]:

$$a_n \frac{d^n x}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} x}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{dx}{dt} + a_0 x = 0 \quad (3.1)$$

Az egyenlet megoldásához helyettesítsünk minden $\frac{d^i x}{dt^i}$ tagot λ^i -vel:

$$a_n \lambda^n + a_{n-1} \lambda^{n-1} + \dots + a_1 \lambda + a_0 = 0 \quad (3.2)$$

Ez utóbbi egyenletet hívjuk karakterisztikus egyenletnek, melynek n -számú gyökét sajátértékeknek nevezzük. A megoldásra két módszer használatos, attól függően, hogy a gyökök egyediek (mindegyik különböző), vagy ismétlődnek (néhány közülük ugyanaz).

Külön említést kell tenni azokról az esetekről, amikor az egyenlet $\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{dx}{dt} + x = 0$ (ahol a karakterisztikus egyenlet: $\lambda^2 + \lambda + 1 = 0$) alakú, amiből komplex gyökök adódnak. Az ismert matematikai összefüggések levezetésének mellőzésével most inkább arra térnénk ki, hogy mit

jelent ez a valós rendszerek esetében. Ha a komplex gyökök valós része negatív, akkor a rendszer stabil. Ha a valós rész nulla, akkor az adott paraméter folyamatosan oszcillálni fog. Pozitív valós rész esetében pedig a rendszer instabillá válik. Meg kell jegyezni, hogy a legtöbb vegyipari folyamat stabil körülmények között megy végbe, azonban az exoterm reakciók esetében lehetnek instabil üzemeltetési pontok. Ezen túlmenően, a nem megfelelően hangolt ún. feedback szabályzó rendszerek is okozhatnak instabil körülményeket.

Az eddigiek során homogén problémákról, vagyis olyan rendszerekről beszéltünk, amelyeknek nincs bemenetük, vagy a bemenetben nincsenek változások. Az ilyen rendszereket nem gerjesztett, vagy kényszermentes rendszereknek is nevezzük.

A *nem homogén* (heterogén) rendszereket leíró lineáris, közönséges differenciál-egyenletek formája az alábbi:

$$\frac{d^n x}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} x}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{dx}{dt} + a_0 x = q(t) \quad (3.3)$$

Az ilyen típusú egyenleteket legegyszerűbben a határozatlan együtthatók módszerével lehet megoldani, melyre bemutatunk egy példát:

Visszaidezve a fentiekben már említett $A \rightarrow B \rightarrow C$ konszekutív reakciók példáját, most írjuk fel az A komponens koncentrációjának változását az idő függvényében: $C_A(t) = C_{A0} e^{-k_1 t}$

Ha ezt behelyettesítjük a B komponens koncentrációját leíró egyenletbe:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (3.4)$$

Ennek az egyenletnek a homogén megoldása: $x_H(t) = c_1 e^{-k_2 t}$. Mivel pedig a zavarófüggvény $k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$, használjuk a $c_2 e^{-k_1 t}$ -t közelítő függvényként a partikuláris megoldáshoz. Vagyis: $x_P(t) = c_2 e^{-k_1 t}$. Ha ezt behelyettesítjük az eredeti egyenletbe:

$$-k_1 c_2 e^{-k_1 t} + k_2 c_2 e^{-k_1 t} = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t} \quad (3.5)$$

amelyet megoldva c_2 -re, megkapjuk: $c_2 = k_1 \frac{C_{A0}}{k_2 - k_1}$

Ezt követően kaphatjuk meg a teljes megoldást, mivel: $x(t) = x_H(t) + x_P(t)$. Vagyis:

$$C_A(t) = c_1 e^{-k_2 t} + e^{-k_1 t} \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \quad (3.6)$$

A $C_{B0} = 0$ kiindulási feltétel alapján kiszámíthatjuk a c_1 -et: $c_1 = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$

aminek alapján a teljes megoldás:

$$C_B(t) = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (3.7)$$

A fentiekben túlmenően természetesen vannak más matematikai módszerek is a nem-homogén rendszerek megoldására. Ezek részletezése nélkül itt csak a **Routh-féle** elrendezésre, ill. a stabilitási kritériumra térünk ki. Ennek lényege a következő:

Egy karakterisztikus egyenlet, vagyis a rendszer stabilitása a gyökök értékétől függ. Ezeket nagyon könnyű meghatározni az első- és a másodfokú egyenleteknél (a harmadfokúaknál sem túl bonyolult), mivel ezeknek van analitikus megoldása. Negyed- vagy magasabb fokú egyenleteknél a gyököket numerikusan kell meghatározni. A *Routh-féle* módszer abban segít, hogyan lehet a rendszer stabilitását meghatározni a gyökök pontos kiszámítása nélkül. Ehhez vegyük példának a 3.3-as egyenletet. A stabilitás *szükséges* feltétele az, hogy az egyenlet minden együtthatója pozitív legyen. Ha ugyani közülük bármelyik negatív, vagy nulla, akkor legalább egy sajátérték (gyök) negatív lesz, ami az egyenlet (rendszer) instabilitását jelenti. Azonban még ez sem jelenti a rendszer stabilitását. Ehhez meg kell határoznunk az *elégséges* feltételt is. Ebben segít a gyökök *Routh-féle* elrendezése, és az általa felállított stabilitási kritérium. Ha a gyököket az alábbi táblázat szerint rendezzük el:

sor oszlop

1	a_n	a _{n-2}	a _{n-4}	...
2	a_{n-1}	a _{n-3}	a _{n-5}	...
3	b₁	b ₂	b ₃	...
4	c₁	c ₂	...	
..	..			
n+1				

ahol n a karakterisztikus polinom rendüské, az első két sor pedig a polinom együtthatóit tartalmazza. A harmadik, negyedik, stb. sor elemeit az alábbi szisztéma szerint lehet kiszámolni:

$$b_1 = \frac{(a_{n-1}a_{n-2} - a_n a_{n-3})}{a_{n-1}} \text{ és } b_2 = \frac{(a_{n-1}a_{n-4} - a_n a_{n-5})}{a_{n-1}} \text{ valamint}$$

$$c_1 = \frac{(b_1 a_{n-3} - a_{n-1} a_2)}{b_1} \text{ és } c_2 = \frac{(b_1 a_{n-5} - a_{n-1} a_3)}{b_1}$$

A *Routh-féle* stabilitási kritérium szerint a stabilitás *szükséges* és *elégséges* feltétele az, hogy a karakterisztikus polinom minden együtthatója legyen pozitív és a fenti táblázat bal oldali oszlopának is minden tagja legyen pozitív. A módszer segíthet azon paraméterek meghatározásában is, amelyek a rendszer instabilitását okozzák, vagy okozhatják. Ezek után vegyük sorra a mérleg- (vagy más néven kontinuitás-) egyenleteket.

I.3.2.1. A csőreaktor anyagmérlege

A csőreaktorban a fluidum koncentrációja az áramlás mentén pontról-pontra változik; a reakcióelegy részecskéi sem előre, sem visszafelé nem keverednek. A részecskék keveredése csak a cső keresztmetszetében, az áramlás irányára merőlegesen történik. Következésképpen, az egy komponensre felírható anyagmérleget egy dV differenciális térfogat-elemre kell megszerkesztenünk [23, 24]

:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV \quad (4.1)$$

ahol: F_A a belépő A anyag tömegárama, mol/időegységben kifejezve,
 $F_A + dF_A$ a kilépő A anyag árama, ugyanazon mértékegységgel kifejezve,
 $(-r_A)dV$ az A anyag reakció általi elfogyása, ugyancsak mol/időegységben
 ha felidézzük, hogy:

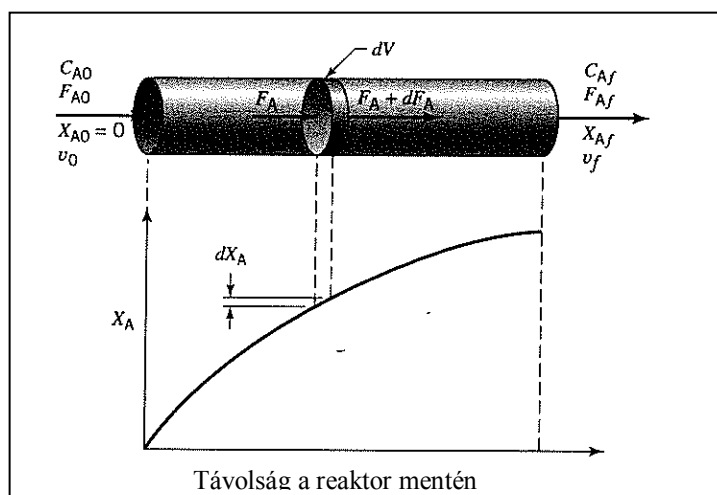
$$dF_A = d[F_{A0}(1 - X_A)] = -F_{A0}dX_A \quad (4.2)$$

ahol az X_A az A anyag konverzióját jelenti. Behelyettesítést követően:

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dV \quad (4.3)$$

A következő ábra jól szemlélteti a csőreaktor anyagmérlegét és a konverzió változását a reaktor hossza mentén.

1. ábra: A csőreaktor anyagmérlege



Ha a betáp (F_{A0}) konstans, az r_A az anyagok koncentrációjától, ill. konverziójától függ.

A (4.3)-as egyenlet integrálásával a reaktor méretét egy adott betáphoz, és a kívánt konverzióhoz viszonyítottan meg lehet határozni. A fenti kifejezéseket mind koncentrációkra, mind konverziókra fel lehet írni. Ha a rendszer sűrűsége változó, akkor a konverziók használata kényelmesebb. Bármelyik formát is választjuk, az alábbi négy fontos paraméterből hármat ismernünk kell a negyedik meghatározásához: a reakció sebessége, mértéke (értsd: az alapanyag konverziójának változása a hőmérséklet változásával), a reaktor térfogata és a betáplált anyag mennyisége.

Az egyenletek megoldásaihoz az alábbi útmutatásokat javasoljuk követni:

- a numerikus és a grafikus integrálás egyaránt alkalmazható; bizonyos – egyszerűbb - esetekben az analitikus integrálás is lehetséges és kényelmes (ilyenkor a reakciósebesség egyenletét be kell helyettesíteni a (4.3)-as egyenletbe; a nulla-, első- és másodrendű reakciókhoz az analitikus megoldás ismert)
- az állandó sűrűségű rendszereknel (legyen az szakaszos üzemű tank- vagy folytonos üzemű csőreaktor) a tartózkodási időt lehet azonos értelemben használni
- a változó sűrűségű rendszereknel azonban a viselkedést leíró egyenleteket nem szabad felcserélhető módon használni, hanem minden egyedi esetre külön fel kell írni (azért, mert ilyen esetekben a térfogat és a térfogat-sebesség hányadosa nem azonos a tartózkodási idővel)

I.3.2.2. A csőreaktor energia-mérlege

Az iparban alkalmazott reaktorok nem mindig izoterm körülmények között üzemelnek; a számos ok között felsorolhatók a szelektivitás, a kémiai egyensúly, a profit-optimalizálás, vagy sokszor egyszerűen arról van szó, hogy műszakilag nem megvalósítható. Ilyenkor válik szükségessé az energiamérleg-egyenlet felállítása is, amit – a kontinuitás-egyenlethez

hasonlóan – a reaktor térfogat-elemére vonatkoztatva írunk fel. Az egyenlet felállításához néhány dolgot fel kell tételeznünk: először is azt, hogy a hő átadása csak konvekció útján történik, és ez a konvekció egy dugattyúszerű áramlás útján valósul meg; másodszor pedig azt, hogy a cső egy adott keresztmetszetében a hőmérséklet egyenletes. Amikor pedig a hőcsere (hőátadás) a cső falán keresztül történik, akkor a fal és a csőben áramló közeg közötti hőmérséklet-különbség a fal mellett, egy nagyon vékony filmben realizálódik. Az energiamérleg-egyenletét ezek alapján a következők szerint írhatjuk fel:

$$\sum_j m_j c_{pj} \frac{dT}{\Omega dz} + \frac{U \pi d_i (T - T_r)}{\Omega - r_A (-\Delta H)} = 0 \quad (5.1)$$

ahol: m_j a j komponens tömegárama (kg/h)

c_{pj} a j komponens fajhője (kJ/kg °C)

T és T_r az áramló közeg, ill. környezetének hőmérséklete (°C)

U a globális hőátadási tényező (kJ/m²h °C), a cső belső átmérőjéhez viszonyítottn

z a reaktor hosszanti koordinátája (m)

Ω a cső keresztmetszete (m²)

Ha behelyettesítjük a már ismert $r_A = \frac{dx_A}{d\left(\frac{V}{F_{A0}}\right)}$ egyenletet a fenti, (5.1)-es

egyenletbe, akkor az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{dT}{dz} = F_{A0} (-\Delta H) \frac{dx_A}{\sum_j m_j c_{pj} dz} - U \pi d_i \frac{T - T_r}{\sum_j m_j c_{pj}} \quad (5.2)$$

Ha a reaktor adiabatikus, akkor a jobb oldali második tag nulla, és közvetlen összefüggés van a Δx és a ΔT között. Az (5.2)-es egyenlet alkalmazásánál gyakran előfordul, hogy a fajhők és a reakcióhők behelyettesítése során nem összegzett, hanem átlagolt értékeket használnak.

Ahogy azt fentebb már említettük, a gyakorlatban sok esetben nem lehetséges a reaktorok izoterm üzemeltetése. Említettük a termikus krakkolás példáját, amikor nem lehet elkerülni, hogy a reaktor egy részét arra használjuk, hogy a betáplált alapanyagot a reakció hőmérsékletére melegítsük fel. Ilyen esetben nem választható el tisztán a betáp-előmelegítés és a reakció zónája – ellentétben a katalitikus reaktorok jelentős részével. Ha pl. a reakciósebességet egy T_I viszonyítási hőmérsékleten kell meghatározni és ha a reaktor térfogatát onnan számítjuk, ahol a T_I -et elérjük, akkor nem tehetjük meg, hogy az előmelegítő rész konverzióját ne vegyük figyelembe. Hasonló a helyzet a kilépésnél, amikor a konverzió még változik az után is, hogy a reakcióelegyet lehűtöttük. Így van ez a termikus krakkolás esetében is, amikor a reakcióelegyet a kvencshűtőkben, ill. olaj-befecskendezéssel igyekeznek minél gyorsabban lehűteni. Ez nemcsak a fenti okok miatt szükséges, hanem azért is, hogy elejét vegyék a szekunder reakciók nagyobb mértékű kiterjedésének.

I.3.2.3. A reakcióelegy áramlása

A reaktorcsőben a reakcióelegy gázfázisban, magas hőmérsékleten és nagy sebességgel (magas Re-szám) áramlik. A nyomásesést a 6.1-es egyenlettel tudjuk legpontosabban kiszámolni:

$$\frac{dp}{dx} = \left(f \frac{L_t}{144 d_t g} + \xi(x) \right) \frac{\rho v^2}{2} \quad (6.1)$$

ahol p jelöli a nyomást, ρ a gázelegy sűrűsége, L_t az egyenérték-csőhossz, g a nehézségi gyorsulás, d_t a cső belső átmérője, $\xi(x)$ a csőidom (vagy ív) helyi ellenállási tényezője, f pedig a súrlódási tényező, amely egyenletesen sima falú csövekre az alábbi összefüggés szerint számítható ki:

$$f = \frac{0.3164}{Re^{0.25}} \quad (6.2)$$

A 6.1-es egyenlet a Darcy-Weisbach egyenlet egyik formája, melyet a CHEMCAD szimulátor is használ a nyomásesés számításához.

A pirolízis kemence radiációs csöveinek átmérője és profilja annak hossza mentén több alkalommal is változik. BOHL, ZOEBL és KRUSCHIK részletes módszert dolgozott ki az áramlási veszteségek pontos kiszámítására, ahol a szerelvények, idomok okozta veszteséget egy ún. egyenérték-csőhosszal lehet kifejezni [18].

A veszteség-tényező az idomban uralkodó áramlási viszonyoktól /Re-szám/ és annak formájától függ. A számítást megkönnyíti, hogy az említett szerzők az ipari gyakorlatban előforduló minden idomra adnak tényezőt /grafikonon vagy táblázatban/ a Re-szám függvényében. Fentieket figyelembe véve a teljes csőhossz az egyenes szakaszok és az egyenértékű hosszak összege. Az egyenértékű csőhossz kiszámítását a szimulátor is el tudja végezni, de nem tudja figyelembe venni az Y-elágazású idomokat. /Mint a „kézi” számításnál kiderült, a program felépítése logikus, mivel ezeken az idomokon – az átmérő növekedése miatt – nincs áramlási veszteség/. Ha a nyomásesést számítógépes szimulációs program számolja, akkor számára elégséges a teljes csőhossz és az egyenérték (átlagos) átmérő megadása.

I.3.2.4. A mérleg-egyenletek összegzése

Kezdetben a pirolízis kemence szimulációját a betáplált szénhidrogén(ek) globális eltűnési sebességének alapján próbálták elvégezni. Ennek az volt az előnye, hogy csak egy kontinuitás-egyenletet kellett használni, de ez a megközelítés nem generálta a termék-eloszlást. Ha viszont ismerjük a konverziót a kilépésnél, megkaphatjuk a termék-eloszlást is a kihozatal-konverzió összefüggésből. Az ilyen módon kapott termék-eloszlás azonban csak akkor korrekt, ha a kihozatal-konverzió összefüggés független a hőmérséklettől. Szerencsére ez a paraffinok hőbontása esetében közel igaz is, legalábbis az ipari alkalmazások területén. A másik nehézség a reakcióhő helyes számbavétele. Mivel a hőbontás folyamata számos párhuzamos és konszekutív lépésből áll, nem lehetséges egyetlen globális ($-\Delta H$)-értéket használni a reakciókhoz; ezzel a módszerrel ugyanis nem tudnánk korrekt hőmérséklet-profil felállítani anélkül, hogy a kinetikai paramétereket ne torzítanánk.

Ahhoz tehát, hogy a modellezésnél kellő pontossággal járjunk el, fel kell állítanunk egy részletes reakció-rendszert. Ebben az esetben természetesen nem egy, hanem egy sorozat kontinuitás-egyenletet kell majd használnunk. Ezzel a módszerrel viszont pontosabban kaphatjuk meg a termék-eloszlást és a hőmérséklet hatását helyesen vettük figyelembe. Ezen túlmenően, helyesen számolunk az egyedi reakcióhőkkel is a különböző konverziókon.

A kemence szimulációja mindezek figyelembe vételével egy olyan egyenlet-rendszer felállítását igényli, amely tartalmazza a kontinuitás-, az energiamérleg- és a nyomásesés-egyenleteit:

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = \sum_{k=1}^{N_r} \alpha_{ki} r_k(c,T) - v \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x}, \quad i = 1 \rightarrow N_c, k = 1 \rightarrow N_r \quad (6.3)$$

$$\left(\sum_{i=1}^{N_c} C_{pi} c_i \right) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \sum_{k=1}^{N_r} (-\Delta H_k) r_k(c,T) - v \left(\sum_{i=1}^{N_c} C_{pi} c_i \right) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} + Q(x,t) \quad (6.4)$$

$$\frac{dp}{dx} = \left(f \frac{L_t}{144 d_t g} + \xi(x) \right) \frac{\rho v^2}{2} \quad (6.1)$$

ahol a kiindulási feltételek: $c_i(x,0) = c_{i0}(x) \quad i = 1 \rightarrow N_c, \quad T(x,0) = T_0(0)$

a határfeltételek pedig: $c_i(0,t) = c_{iin}(t) \quad i = 1 \rightarrow N_c, \quad T(0,t) = T_{in}(t).$

(A 6.3-as és 6.4-es egyenletekben c_i jelöli az i -dik komponens koncentrációját, r_k a k -ik reakció sebessége, v az elegy áramlási sebessége, C_p a fajhő; T az abszolút hőmérséklet; ΔH_k a reakcióhő, Q pedig a rendszerbe bevitt hőmennyiség)

A fenti megközelítést számos kutató (pl. **Myers, Watson, Snow, Shutt, Shah, Fair, Rase, Lichtenstein**) alkalmazta. A helyzet akkor válik bonyolulttá, amikor a molekuláris reakciókkal együtt a krakkolás valódi mechanizmusát jelentő gyökös reakciókat is figyelembe vesszük. A rendszer ugyanis matematikailag merevvé válik, mivel a molekulák és a gyökök koncentrációi és a reakciók sebességei között több nagyságrendi különbségek vannak. Ráadásul – a nagyszámú részecske és reakció miatt – a rendszer mérete is jelentősen megnövekszik. (A jelen dolgozatban vizsgált kemence egy többségében C4 és C5 szénhidrogénekből álló elegyet krakkol; a rendszerben a mintegy 50 részecske kb. 250 reakciója vesz részt.)

I.3.3. A pirolízis szekunder reakcióinak vizsgálata

A hőbontás célzott folyamatát kísérő szekunder reakciók tanulmányozása is egyre intenzívebb kutatások tárgyát képezi [7-10]. Ennek oka az, hogy az alapanyagok árának rohamos emelkedése törvényszerűen indukálja azok gazdaságosabb felhasználásának szükségességét, vagyis a nemkívánatos reakciók visszaszorítását. Ezek közül a legjelentősebb a kokszt képződése, mely az alapanyag-veszteségen túlmenően a kemence teljesítmény-mutatóira is negatív hatással van. A reaktorcsövek belső falára lerakódott kokszt réteg ugyanis nemcsak a hőátadást rontja, hanem a csövek szerkezeti anyagának gyorsabb elöregedését is elősegíti. A csövek falára rakódott kokszt időközönként gőz-levegő eleggyel le kell égetni. A két koksztalanítás közötti idő a kemence és az alapanyag típusának, valamint a pirolízis szigorúságának függvénye: pl. egy hagyományos, benzinbontó kemence esetében, magas szigorúság esetén a futamidő kb. 60 nap. A kemencék élettartamát tekintve az a tapasztalat, hogy a radiációs csövek leginkább igénybevett részeit (a reaktor kilépési pontjához legközelebb esőket) átlagosan öt évenként, a teljes radiációs csőfüggönyt pedig tíz évenként cserélni kell.

A kokszt képződés mechanizmusát tekintve a kutatások azoknak a vegyületeknek a viselkedését vizsgálják (gyűjtőnéven: kokszt-prekursorok), amelyek a kokszt képződéséhez vezethetnek. Ilyenek az olefinek, acetilének, aromások és külön csoportba sorolják a C5+ telítetleneket. A kokszt képződésének globális sebessége az említett vegyületek koksztosodási sebességeinek összegeként írható fel:

$$r_c = k_{ol} C_{ol}^{n1} + k_{ac} C_{ac}^{n2} + k_{ar} C_{ar}^{n3} + k_{C5+} C_{C5+}^{n4} \quad (7.1)$$

A sebességi állandók meghatározása nem egyszerű feladat, mivel a reaktorcső anyagában lévő különböző fémek (elsősorban a nikkel) katalitikus hatása a szakemberek körében ismert és elfogadott ugyan, de ennek kvantitatív meghatározására nincsenek irodalmi adatok. Figyelemre méltó a kokszt képződésének a matematikai modellbe történő beépítésére tett azon javaslat [14], ami szerint a kokszt képződésnél, annak lassú folyamata miatt egy kvázi-egyensúlyi állapotot lehet figyelembe venni:

$$\partial C / \partial t = (d_i - 2t_c) \alpha r_c / \rho_c \quad (7.2)$$

ahol C a kokszt felhalmozódása [m], d_i a reaktorcső átmérője, t_c a kokszt réteg vastagsága, α a koksztosodási tényező, r_c a kokszt képződési reakció sebessége, ρ_c pedig a képződő kokszt sűrűsége. Határfeltételként a csőfal 1100°C-os hőmérsékletét javasolják figyelembe venni. A fenti megközelítés pozitív vonása, hogy sok mérhető paramétert is tartalmaz, de a számított mennyiségek méréssel történő ellenőrzése itt sem megoldott. A szokásos termékek hozamai ugyanis ellenőrizhetők laboratóriumi mérésekkel és a számított, vagy becsült kinetikai paraméterek hozzáhangolhatók a mérési eredményekhez. A kokszt esetében – különösen üzem közben – ilyen lehetőség nincs. Közvetett ellenőrzési módszerként szóba jöhet a kiégetési gázok mennyiségéből történő visszaszámolás, de ez a módszer is sok pontatlanságot és bizonytalanságot hordoz magában. A hőátadás folyamatának többzónás matematikai modellezése a kokszt képződés esetében is vezethet helytálló elméleti megoldáshoz, de az eredmények ellenőrzése itt is nyitott kérdés marad.

A másik jelentős melléreakció a CO (szénmonoxid) képződése, amely egyrészt a lerakódott kokszt és a jelenlévő vízgőz reakcióba lépésével, másrészt a metán és a vízgőz reagálása során képződik. A CO a bontást követő hidrogénezési folyamatokra van negatív hatással, mivel mérgezi a hidrogénező reaktorok katalizátorait. A hatás legerősebb a C2-frakció hidrogénezésénél, ahol a CO jelenléte miatt a reaktort a szokásosnál magasabb hőmérsékleten kell üzemeltetni, ami nemcsak az acetilénnek, hanem a termék etilén egy részének hidrogénezését is eredményezi. Az így jelentkező termékveszteség százalékos nagyságrendű is lehet. A CO képződése elsősorban a gázfázisú alapanyagokat bontó kemencéknél jelentős, ahol a krakkolt gázokban lévő koncentrációja 1% fölé is mehet. A normál hidrogénezési üzemvitelhez ezt a koncentrációt 0,05% körüli értékre kell visszaszorítani. Ezt úgy érik el, hogy a kemencébe kéntartalmú vegyületeket (pl. DMDS) adagolnak, hogy csökkentsék a reaktorcső anyagában lévő fémek szekunder reakciókra irányuló katalitikus hatását.

A kinetikai modell felállításánál nem szabad megfeledkeznünk arról sem, hogy az említett melléreakciók nemcsak gáz-, hanem folyadék-, sőt szilárd-fázisban is lejátszódhatnak. (Gázelegyek bontása esetén csak gáz-, ill. szilárd fázisról beszélhetünk, de benzin, vagy gázolaj krakkolása során, az aromás gyűrűk kondenzációja és dehidrogénezése során egy kvázi folyadék állapot is feltételezhető). Ez a tény az egyensúlyi-, ill. a sebességi állandók kiszámításánál egyszerűsítő megközelítések alkalmazását teszi szükségessé [1, 2].

I.4. Reakció-mechanizmusok és csoportosítási eljárások automatikus generálása

A szénhidrogén-frakciók termikus krakkolására készített mechanisztikus modellek nemcsak azért a legáltalánosabban elfogadottabbak, mert ezek teszik lehetővé a folyamat legpontosabb fenomenológiai leírását, hanem azért is, mert megkönnyítik a különböző típusú reakciók osztályozását és számtalan extrapolációs lehetőséget is teremtenek. *Dente* és munkatársai

fejlesztették ki évekkel ezelőtt azt a modellt, amely egy alap-program alapján gyakorlatilag bármilyen összetételű szénhidrogén-frakció pirolízisének szimulációját képes elvégezni [4, 25, 26]. A kinetikai modell alapvetően négy, gyökös és molekuláris elemi reakció-osztályt tartalmaz az alábbi csoportosításban: láncindító reakciók (unimolekuláris és bimolekuláris), lánc-fejlődési reakciók (alkil-gyökök dekompozíciója, alkil-gyökök izomerizációja, hidrogén-elvonó reakciók és gyökök addíciója a telítetlen molekulákra), lánczáró és rekombinációs reakciók (egy- vagy két molekula képződésével) és végül a molekuláris reakciók (olefinek izomerizációja, dehidrogénezése, dekompozíciója és a *Diels-Alder* – reakciók). A szerzők szerint a szokásostól nem eltérő hőmérséklet- és nyomás-tartományban a nagy szénhidrogén-molekulák esetében jelentős egyszerűsítést lehet végezni, ami az elsődleges- és közbenső nagy szénatom-számú gyökök sorsát illeti. Az egyik első, még „úttörő” megközelítésben azt feltételezték, hogy ezek a nagyméretű gyökök folyamatosan bomlanak el kisebb méretűekké, az ún. β -törési szabály szerint. A gyakorlati tapasztalatok viszont azt mutatták, hogy az ilyen mechanizmus szerint feltételezett etilén-hozam – különösen a nagy szénatom számú szénhidrogének esetében – a valóságban sokkal kisebb. *Kossiakoff* és *Rice* azt feltételezték, hogy a hosszú szénláncú gyökök egy közbenső hidrogén-elvonás által folyamatosan izomerizálódnak, gyűrű képződésével egyidejűleg. *Benson* és *Kistiakowsky* hasonló következtetésre jutott. Az általuk, és más szerzők [27-29] által publikált kinetikai paraméterek részben igazolják is ezt a feltevést. Vegyük példának az 1-oktil gyök bomlását 1-hexilre és etilénre. A bomlás sebességi állandója a publikált adatok szerint:

$$k_{dc} = 10^{14} \exp (- 30\,000/RT) \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (8.1)$$

Az izomerizációs reakciók sebességi állandóit tekintve pedig vegyünk két esetet: az 1-oktil izomerizációját 4-oktillé, ill. 3-oktillé. Az előbbi esetben a sebességi állandó:

$$k_{isom} (1,4) = 10^{11,3} \exp (- 18\,300/RT) \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (8.2)$$

$$k_{isom} (1,5) = 10^{10,5} \exp (- 12\,200/RT) \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (8.3)$$

$$k_{isom} (1,6) = 10^{10,1} \exp (- 12\,200/RT) \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (8.4)$$

Az aktiválási energiák közötti különbségek következtében a *Rice-Herzfeld*-féle mechanizmus (a bomlási reakció sebessége nagyobb, mint az izomerizáció sebessége) nagyon magas hőmérsékleteken jobban közelíti a pontos kinetikát, míg a *Rice-Kossiakoff*-féle mechanizmus (amikor az izomerizáció sebessége nagyobb, mint a bomlásé) a hőmérséklet csökkenésével válik egyre pontosabbá. Normál krakkolási feltételek között mindkét reakció-típust számításba kell venni – a kinetikai paraméterek pontos meghatározása nagymértékben befolyásolja a bomlási termékek eloszlását. Mindezeket figyelembe véve, a munkának ebben a fázisában egy jelentős egyszerűsítést lehet végezni a kinetikai séma felállításában: az a tény, hogy a nehezebb gyökök nincsenek kölcsönhatásban a krakkolt gázelegy többi részecskéjével, lehetővé teszi ezeknek a gyököknek a közvetlen behelyettesítését azok bomlási termékeivel – anélkül, hogy ez befolyásolná a modell pontosságát. Ez valójában azt jelenti, hogy a nehéz gyökök hidrogén-elvonási, rekombinációs és addíciós reakcióinak sebessége elhanyagolható az izomerizációs és bomlási reakcióik sebességéhez képest. Ez természetesen csökkenti a figyelembe venni szükséges gyökök és reakciók számát. Az a tény, hogy normál krakkolási feltételek között a bontott gázban gyakorlatilag nincsenek jelen a C4-nél nagyobb szénatom számú telített szénhidrogének, azt a feltevést erősíti, hogy a C4-nél nagyobb szénatom számú közbenső gyökök azonnal a megfelelő végtermékekké alakulnak. Ezzel tulajdonképpen el is érkeztünk a nagyméretű kinetikai rendszer újabb jelentős egyszerűsítéséhez és felállítottuk a

csoportosítási algoritmus szabályait. Az alábbiakban bemutatjuk az ilyen algoritmusok működését a n-oktán bomlásán keresztül [28].

A teljes kinetikai séma felosztható három egymást követő alrendszer leíró lineáris egyenlet megoldására, a n-oktil, n-hexil és n-pentil gyökökre vonatkoztatva. A közbelső oktil-gyökök egyensúlyi állapotát feltételezve, a kontinuitás-egyenletből levezetve a n-oktán bomlása az alábbi lineáris összefüggéssel írható le:

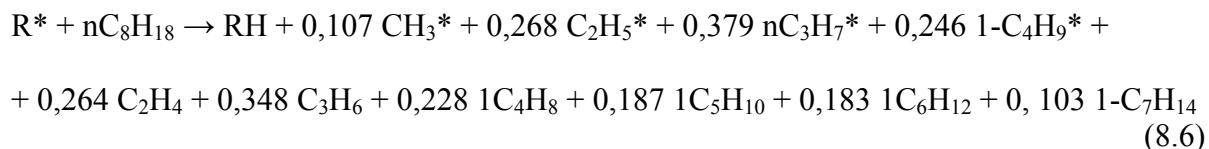
$$r_j^0 + \sum_{i \neq j} k_{i,j} R8_i^* - \left[\sum_{i \neq j} k_{i,j} + k_{dj} \right] R8_j^* = 0 \quad (j = 1, 4) \quad (8.5)$$

ahol: r_j^0 a j-dik, $R8_j^*$ oktil-gyök közvetlen képződésének sebessége

$k_{j,i}$ az $R8_j^* \rightarrow R8_i^*$ izomerizációs reakció sebességi állandója, és

k_{dj} az $R8_j^*$ bomlási reakcióinak globális sebességi állandója

A hexil- és a pentil-gyökökre felállított hasonló lineáris rendszerek megoldása csak a fenti rendszer megoldása után lehetséges. Végül, összességében 24 elemi reakciót vontunk össze egyetlen egyenérték-reakcióba, melynek sztöchiometriáját az alábbiak szerint írhatjuk fel:



A fentebb felsoroltak alapján szinte önmagától adódik annak felvetése, hogy lehetséges-e ezeknek a csoportosítási, egyszerűsítési eljárásoknak az automatikus generálása, előállítása. Az utóbbi időben egyre több publikáció jelenik meg ezt a lehetőséget is elemezve és a kidolgozott módszereket bemutatva. [28, 29]

A reakció-kinetika automatikus generálási algoritmusai alapvetően két csoportra oszthatók [17, 30]. Az első kategóriába azok a kombinációs algoritmusok tartoznak, amelyek képesek a teljes reakció-rendszer generálására, figyelembe véve minden lehetséges reakciót. Ezt úgy éri el, hogy csak a reagensek és termékek elektronikus konfigurációjának egybevágóságát veszi figyelembe. [28] Az ilyen algoritmusok által készített háló rendkívül terjedelmes, amit termodinamikai és termokémiai kritériumok alapján mindenképpen redukálni kell. A második kategóriába azok az algoritmusok tartoznak, amelyek, miután felismerték, hogy az adott vegyület melyik osztályba tartozik, csak az adott osztályra jellemző reakciókat generálják. Az így kapott kinetikai séma az előzőnél sokkal kompaktabb és a gyakorlatban kapott eredmények alapján könnyen bővíthető, ha szükséges. Ennek alapján lehetségessé válik a különböző reakció-osztályok jellemzése, vagy azoknak a szabályoknak a felállítása, melyek alapján a kinetikai séma elkészíthető. Fontos azonban megjegyezni, hogy az automatikus generálási algoritmusok csak a kinetikai rendszerek bővítése során alkalmazhatók hatékonyan. A mechanizmus felállításának kritikus pontja továbbra is azoknak a reakcióknak és a bennük szereplő részecskéknek a pontos definíciója, amelyek a rendszer magját képezik. A mechanisztikus modellezés hierarchikus megközelítése továbbra is azt sugallja, hogy először mindig a pirolízis körülményeit kell alaposan elemezni. A fentebb leírtakra bemutatunk egy példát is, a n-oktán pirolízisének reakcióin keresztül. [28]

A négy különböző hidrogén-elvonó reakción túlmenően a program megadja az alkil-gyökök ún. β -törési és izomerizációs reakcióit is. A hidrogén-elvonási reakciók általános formában jelennek meg, ahol az R^* minden lehetséges hidrogén-elvonó gyököt jelenti, az RH pedig a konjugált molekulát. Vegyük pl. az alábbi gyök-izomerizációs reakciót:



ahol az $1 \rightarrow 4$ hidrogén-transzfer két különböző másodrendű hidrogén-atom elvonásának a lehetőségét adja meg. Az aktiválási energiát a program a következőképpen számolja:

- az elsőrendű hidrogén-elvonás aktiválási energiáját mindig ugyanolyan értéken számolja (13,5 kcal/mol)
- ehhez hozzáadja az öttagú gyűrű képződésének energiáját a fenti reakció esetében (7,1 kcal/mol)
- végezetül levonja a másodrendű hidrogén-atom elvonásának energiáját (2,3 kcal/mol)

Ezek alapján a fenti reakció sebességi állandója:

$$k = 2,0E + 11 \exp(-18300/RT) \quad (8.8)$$

Ahogy azt az előzőekben már említettük, az un. elsődleges termékek kezdeti szelektivitásának vizsgálatakor (mól termék / mól hasadt molekula, nullához közelítő konverzió) kényelmesebb a kezdeti termék-eloszlást úgy meghatározni, hogy megoldjuk a kontinuitás-egyenletek lineáris rendszerét minden közbenső gyökre. Ez tulajdonképpen az egyensúlyi állapotot feltételező megközelítés. Az ilyen típusú elemzés nem igényli sem az iniciáló-, sem a befejező reakciók definiálását, sem pedig az elsődleges termékek egymást követő reakcióinak meghatározását. Az anyagmérleg-egyenletek teljes és közvetlen integrálása a rendszer reaktivitásáról is információt fog adni anélkül, hogy a termék-eloszlást a gyakorlatban nem létező nulla konverzióra kellene extrapolálni.

Összegzésként itt is levonhatjuk azt a következtetést, hogy a reakció-mechanizmusok automatikus generálása esetében is döntő fontosságú a rendszer mag-mechanizmusának pontos felállítása, vagyis az alábbi lépések megtétele: a rendszer elsődleges reakcióinak osztályozása, azok kinetikai paramétereinek definiálása, az elsődleges reakciók automatikus generálása teljes részletességgel, valamint a csoportosítási szabályok pontos ismerete és betartása. Nem feledkezhetünk meg azonban arról, hogy mindig pontosan be tudjuk határolni a modell érvényességi területét. Ehhez figyelembe kell vennünk az üzemi paramétereket (hőmérséklet, nyomás, tartózkodási idő, stb.), valamint a reakció-rendszer sztöchiometriáját.

Bár a tudományos irodalomban és az ipari gyakorlatban is többfajta koncepció alapján elkészült és működő modellel találkozhatunk, ezen a területen ma is intenzív kutatások folynak.

I.5. Az ipari gyakorlatban alkalmazott modellek típusai és szerkezetük

A kinetikán alapuló modellezés és szimuláció a folyamatok szimulációján túlmenően a rendszerek elemzésének is hatékony eszköze [31-33]. A vegyipar, ill. a petrokémia területén számos sikeres példát találunk, melyek közül megemlítjük a gáz-és folyadékfázisú pirolízist, a polimerek termikus degradációját, az oxidációs eljárásokat és a koksizálást. Amint azt az előzőekben már említettük, a sokszor több ezer reakcióból álló rendszerek mind matematikailag, mind termokémiai szempontból különleges kezelési módot igényelnek [12, 34, 35]. Az egyszerűsítést szolgáló leggyakrabban alkalmazott módszerek közül a hasonló reakciók közötti analógiák alapján elkészített csoportosítási algoritmusok alkalmazása a leggyakoribb. A komplex kinetikai rendszerek kezelhetőségének jelentős javulásával – elsősorban a számítástechnika fejlődésének köszönhetően – vált lehetővé olyan bonyolult összetételű szénhidrogén-elegyek mechanisztikus modellezése, mint a gázolaj, vagy a még nehezebb desztillációs maradékok. Az így készült modellek nem csak a termékhozamok pontos előrejelzésére, hanem a berendezések tervezésére és az üzemi paraméterek optimalizálására is alkalmasak. Meg kell említeni azt is, hogy mivel az égés során is hasonló

lánc-fejlődési reakciók játszódnak le, mint a pirolízis során, a kinetikai modellek segítettek az égés folyamatának pontosabb elemzésében is.

I.5.1. A korszerű folyamat-menedzsment alapjai

A korszerű számítástechnikai eszközöket az ipari gyakorlatban kétfajta módon alkalmazzák: az ún. off-line programok elsősorban a tervezés hatékony eszközei; vagy olyanok, amelyek interaktív (on-line) módon is alkalmazhatók, mivel ezek lehetőséget nyújtanak a folyamatba történő közvetlen beavatkozásra is. Az ilyenfajta programok kombinációjából jöttek létre azok a korszerű folyamatirányítási rendszerek, amelyek kisebb beavatkozásokkal önállóan is képesek a technológiai folyamatok optimalizálására. Példának az etilényártás folyamatát említjük, ahol a rendszerre ráépített APC (Advanced Process Control) rendszer nemcsak arra képes, hogy a pirolízis paramétereit a kemencékbe bemenő alapanyag minősége alapján szabályozza (cél: a legkedvezőbb termék-hozamok elérése), hanem a szétválasztó rendszerekben is beállítja az optimális koncentrációkat a kolonnák fej- és fenék-termékeiben. Ezen túlmenően, minimalizálja a rendszer energia-felhasználását, pl. a kemencék tüzelésénél. Mielőtt azonban ezeknek a bonyolultabb rendszereknek az ismertetésére rátérnénk, vizsgáljuk meg azokat a körülményeket, hatásokat, melyeket az adott folyamat irányításánál figyelembe kell venni.

A korszerű folyamatszabályzás jelentését vizsgálva a kifejezés legfontosabb eleme a **folyamat**, vagyis elsősorban a folyamat viselkedését, jellemzőit kell ismernünk ahhoz, hogy annak szabályzását megvalósíthassuk – korszerű eszközökkel, ami rendszerint a felügyeleti számítógép (bonyolultabb rendszerek esetén számítógép-rendszerek) alkalmazását jelenti.

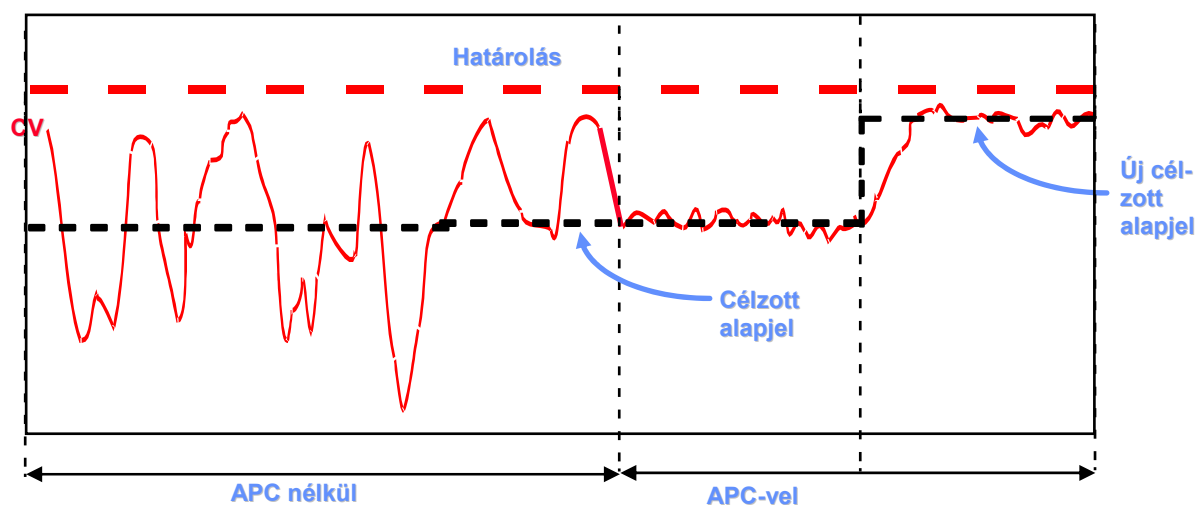
Ismernünk kell tehát az egymással is kölcsönhatásban lévő változókat és paramétereket, a folyamat dinamikus viselkedését, valamint a technológiai, biztonságtechnikai és környezetvédelmi korlátozásokat [13, 36]. Ezekben is túlmenően figyelembe kell venni – sokszor elsődleges szempontként – a gazdaságossági mutatókat, szoros összefüggésben a technológiai optimummal. Vegyük ismét példának a pirolízis kemence üzemét, amelynél ha pl. a maximális etilén-hozam (mint legértékesebb termék) elérésére törekszünk, akkor a szigorúbb bontási körülmények jelentősen lerövidíthetik a futamidőt (gyorsabb kokszképződés). A hatékony folyamatszabályzás nemcsak az üzemelési körülmények változásait kíséri figyelemmel, hanem a bontócsövek fizikai állapotát is (kokszképződés, hőátadás); a futamidő optimalizálásával pedig minimalizálni tudja az üzemelési költségeket. A 2. ábra jól szemlélteti az APC nélküli, ill. az azzal történő szabályozás közötti minőségi különbséget.

A korszerű folyamatirányító rendszerek olefingyárakban történő alkalmazásának számos előnye közül az alábbiakat emeljük ki:

- a kapacitás általában 2-4 %-kal megnövelhető (az alapanyagra vetítve)
- a kinyerhető termékek mennyisége 1-3 %-kal növekszik
- a felhasznált segédanyagok, szolgáltató közegek mennyisége 5-10 %-kal csökkenthető
- számottevően nő az üzembiztonság

A szabályzási módokat tekintve az ilyen rendszerek a többváltozós, ún. prediktív (előre számított) szabályzási módszert alkalmazzák (MVPC = Multivariable Predictive Control), melynek a számos előnye közül a késleltetések és kölcsönhatások könnyű kezelését érdemes kiemelni. A rendszer működésének lényege, hogy a mátrix-algebra rendszerét alkalmazva az MVPC software képes a predikciós modell fordított úton történő megoldására. Ez azt jelenti, hogy ha meg vannak adva az adott változók kívánt értékei, a „fordított predikciós modell” ki tudja számítani a változók mért értékeinek várható változásait, ami minimálissá teszi a különbséget a változó pillanatnyi és kívánt értéke között.

2.ábra: A folyamatváltozó szabályozhatóságának javulása APC-vel történő szabályzás esetén



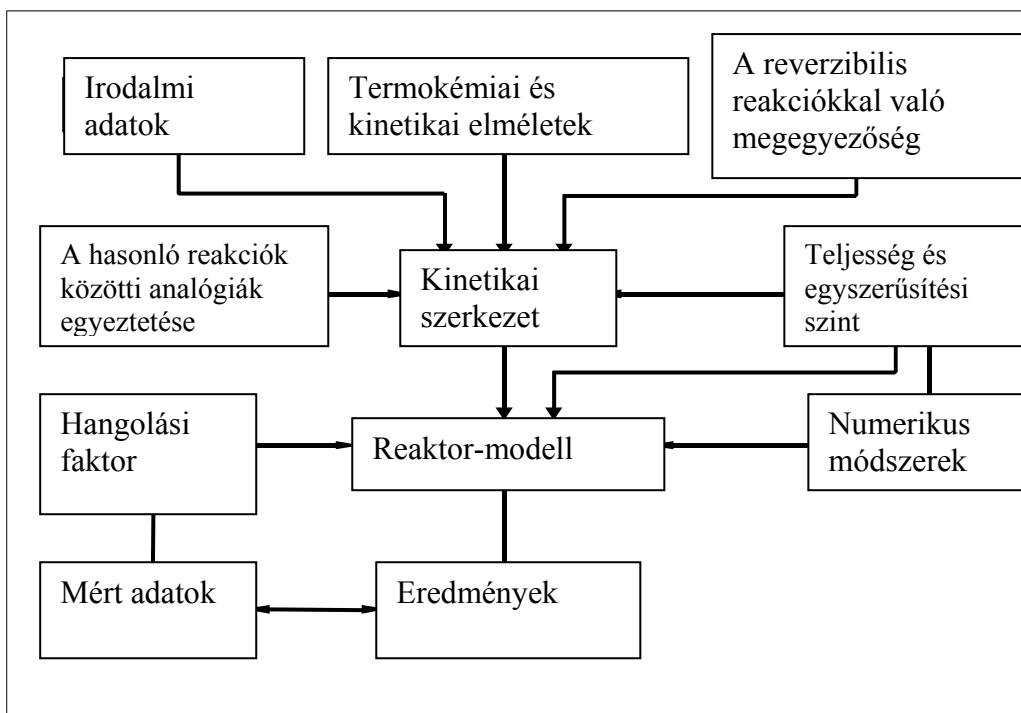
I.5.2. A szimulációs programok ipari alkalmazásai

Az olefingyártásban alkalmazott korszerű folyamatirányító rendszerekben a bontókemencék vezérlése azon a dinamikus szimulátoron alapszik, amelyik a pirolízis, mint folyamat matematikai modelljének alapján lett létrehozva. A kemencék szabályzása során alapvetően kétfajta számítógépes vezérlési program működik: a szabályzó körök működését összehangoló program, valamint az ún. „szigorúság”- szabályzás, ami tulajdonképpen a pirolízis modelljén alapuló program. A TVK Olefingyárában, az ABB cég által megvalósított rendszerben az előbbi STAR-szabályzónak nevezik. Az utóbbit pedig egyszerűen szigorúság-szabályzónak. Az iparban használatos folyamatirányító rendszerek mindegyike hasonló elven működik. Különbségek – cseppet sem meglepő módon - abban vannak, hogy míg a szabályzástechnikára szakosodott cégek (ABB, Honeywell, stb.) szabályzási filozófiája érettebb, a pirolízis technológia licencadó cégei (TECHNIP, Stone & Webster, stb.) rendszerében a folyamatismereti háttér az erősebb. Az alábbiakban a TVK-nál működő rendszert ismertetjük részletesebben.

A kemencék területén összesen 12 STAR szabályzó működik: minden kemencéhez egy, plusz egy termelés-szabályzó. A kemencéknél működő STAR első prioritása a radiációs csövek kilépő hőmérsékleteinek a kezelők által beállított értéken tartása. A második prioritás a csöveken átmenő anyagáram értéken tartása. A szabályzórendszer ezeken kívül „figyeli” a szénhidrogén/gőz arányt, a csövek átlagos kilépő hőmérsékletét, valamint a kemence tüzelését. A szabályzás figyelembe veszi az üzemeltető által beállított határoló-értékeket is: a kemencébe maximálisan beadható alapanyag-mennyiséget, a maximális gőzmennyiséget, a csövek bemeneti nyomását, a nyomásesést, a csőfalak maximálisan megengedett hőmérsékletét, a fűtőgáz mennyiségét és nyomását, valamint a füstgáz oxigén-tartalmát. A kemencék után pedig szabályozza a pirogázhűtők kilépő hőmérsékletét és nyomásesését. A termelés-szabályzó működésének lényege, hogy bizonyos időközönként áttekinti a kemencék üzemállapotát, ügyelve elsősorban a paraméterek és a terhelés egyenletességére. A szigorúság szabályzással összhangban figyeli a főbb termékek hozamait is. Az ún. szigorúság-szabályzás elve az, hogy az aktuális konverziót (gázfázisú alapanyagoknál) vagy a metán/propilén arányt (folyadékfázisú alapanyagoknál) figyelve a szabályzórendszer optimalizálni tudja a futamidőt és stabilizálja a kilépő anyagáram összetételét. A termékhozamok on-line előrejelzése a DCS-ről (DCS= *Distributed Control System* = osztott szabályzó rendszer) kapott adatok alapján

történik. A szabályzásban kiemelt szerepet kapnak a kilépő bontott gázt elemző, folyamatba épített kromatográfok, valamint a folyamat-szimulátor, amely a kapott adatok alapján ugyancsak közvetlen módon képes módosítani a szükséges paramétereket. Ezen túlmenően, a modell-alapú szabályzás meg tudja becsülni a kokszképződés mértékét a radiációs csövekben és a pirogázhűtőkben, valamint biztosítja azt, hogy a konverzió célértéke ne ütközzön a futamidő minimum-határolásával. A szabályzás további előnye, hogy a kezelői konzolon egyetlen „ablakban” megjeleníthetők mindazon információk, melyek a kemence mindenkor állapotának felméréséhez szükségesek. A szigorúságot vezérlő PYRO programnak van egy-, a konvekciós zónát modellező része is (a konvektív hőátadás szabályozására), melyet a TVK-nál nem alkalmazunk. A fentebb ismertetett szabályzási filozófián kívül természetesen léteznek másfajta megközelítések is, mint pl. a TECHNIP cég SPYRO nevű modellje, amelynek az elkészítéséhez a 3. ábrán látható logikai sémát használták. Amint az ábrán is jól megfigyelhető, két lényeges pontban különbözik az előzőektől: az egyik a hangolási faktor bevezetése, ami azt jelöli, hogy a rendszer az új alapanyagot összehasonlítja az addig ismertekkel, és a különbséget egy tényező megállapításával fejezi ki. A másik különbség a teljesség és az egyszerűsítési szint megállapításában van, amiből kiderül, hogy az elkészített modell komoly kinetikai ismereteken alapul (az előző fejezetekben tárgyaltuk a hasonló reakciók csoportosításának és egyszerűsítésének lehetőségeit). Az általuk „mama-program”-nak nevezett alap-program kezeli a különböző típusú alapanyagokra vonatkozó kinetikát, ill. készíti el a modellhez szükséges reakcióhálót.

3. ábra: A kemencemodell elkészítésének logikai sémája a TECHNIP SPYRO-modell alapján



A kinetikán alapuló modellek készítésénél - az alapanyag minőségétől gyakorlatilag függetlenül - mintegy 20 olyan szabad gyököt kell figyelembe vennünk, amelyeknek döntő szerepe van a keletkező termékek hozamának alakulásánál. Ha ehhez hozzávesszük, hogy a céltermékek száma fél tucatnál is kevesebb, akkor egy részletes reakcióháló elkészítésekor kapott modell matematikailag jelentősen túldeterminált lesz. A mechanisztikus modellek

könnyebb kezelhetősége mellett ez is indokolta a csoportosítási algoritmusok kialakítását. Ennek ellenére törekedni kell a minél részletesebb reakcióháló elkészítésére, amihez szükség van az alapanyag komponensenkénti elemzésére is. A törekvés magyarázata az, hogy a mechanisztikus modellek készítésének kezdeti stádiumában mindenképpen szükség van a minél részletesebb adatokra ahhoz, hogy az ún. „finom hangolás” során az alkalmazott egyszerűsítések módja és mértéke elfogadható legyen. A részletes modell elkészítéséhez természetesen fel lehet (és fel is kell) használni az irodalomban publikált adatokat is. A modell pontosításához azonban a gyakorlati mérési eredmények felhasználása elengedhetetlen. Azonban ezek értékét sem szabad túlbecsülni; egyrészt azért, mert a különböző paraméterek mérésének pontossága korlátozott, másrészt azért, mert a folyamat közel sem minden körülményét lehet pontosan reprodukálni. A fenti elméleti megfontolások és a bemutatott folyamatirányító rendszerek, szabályzási módszerek a készített modellek gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálatánál kapcsolhatók össze.

I.5.3. A folyamatirányító rendszerek működésének gyakorlati tapasztalatai

A pirolízis szimulációjára készített modellek alapvetően kétfajta módon hasznosíthatók a gyakorlatban: az ún. „off-line” modellek a folyamatok elemzésénél, a tervezésnél és a különféle helyzetekhez kapcsolódó döntések meghozatalánál lehetnek hasznos eszközök; az „on-line” modellek segítségével pedig az adott folyamat közvetlenül irányítható. Ez utóbbiakat alkalmazzák a fentebb említett korszerű folyamatirányító rendszerek is. A rendszerbe beépített modell a folyamatot alapvetően kétfajta módon vezérelheti: vagy a bontott gáz összetételének alapján állítja be a kemencék paramétereit, vagy pedig az alapanyag összetételéhez igazítja azokat. Mindkét módszer számos gyakorlati nehézségbe ütközik. A bontott gáz összetétele elemzésének pontossága a folyamatba beépített elemzők alapján enyhén szólva is megkérdőjelezhető. Még a legmodernebb elemző műszerek sem tudják úgy kondicionálni a mintát, hogy az elfogadható módon reprezentatív legyen. A jövőben a mintavevők hűtőrendszerét kell tökéletesíteni ahhoz, hogy legalább a gázfázis összetétele lehessen pontos kiindulási alapja a vezérlésnek. Az alapanyag összetétele alapján történő irányítás elsősorban szabályzási problémákat vet fel. Ha ugyanis a minőség nem egyenletes, a szabályzók „rángatják” a kemence paramétereit, ami üzemzavarok forrása is lehet. A szabályzási problémák ellenére gyakoribb az alapanyag összetétele alapján történő vezérlés, mivel annak minősége keveréssel és más előkészítési eljárásokkal egyenletessé tehető. A módszer alkalmazásának sikere tehát nagymértékben függ az alapanyagot tároló rendszer lehetőségeitől. A keverés lehetősége pl. azért fontos, mert a tartályban az anyag (pl. a vegyipari benzin) az állás során sűrűség szerint rétegeződik. Az alapanyagra épített modell pedig a sűrűség, a forráspont-görbe és az alapanyag-összetétel alapján vezérel.

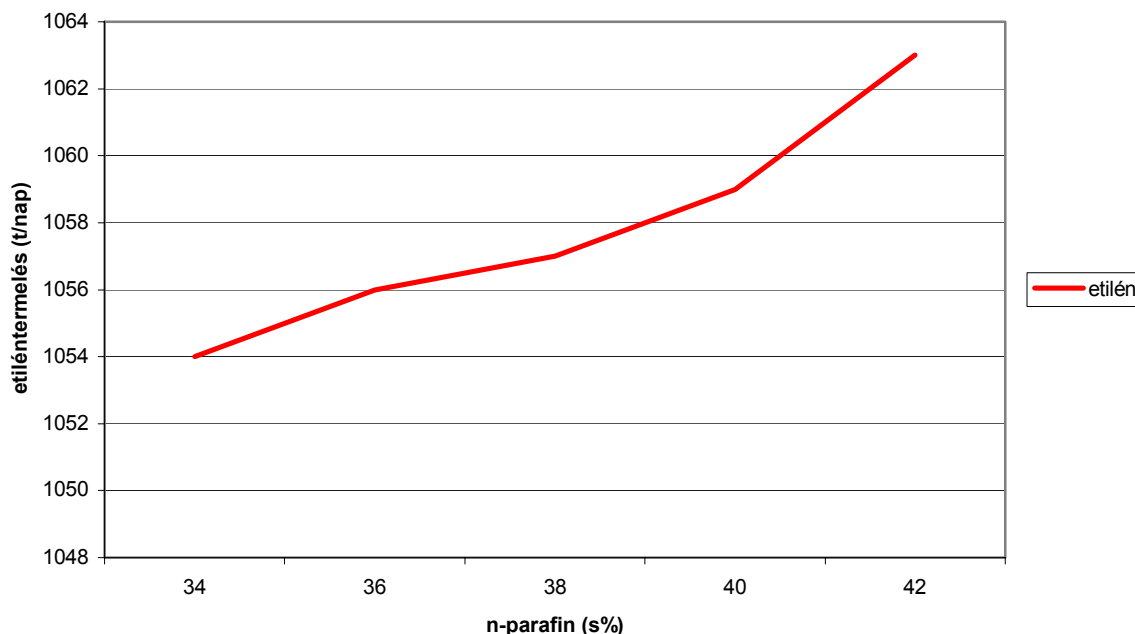
Az off-line modellek azért válnak egyre népszerűbbé a gyártók körében, mert könnyen beépíthetők olyan optimalizáló modellekbe, amelyek hatékonyan segítik a tervezést és feltárják a profit-javítási lehetőségeket is. Az ilyen modellek figyelembe veszik a bontást követő szétválasztó rendszer sajátosságait, valamint a különböző alapanyagok és termékek árait is. A gyakorlati tapasztalatok és a rendszer igen alapos ismerete azonban itt sem nélkülözhetők. Az optimalizáló modell készítésének egyik kulcskérdése a rendszerben lévő korlátok ismerete és megjelölése (ilyenek a kemencék bontó-kapacitása, a nyersgáz-kompresszor teljesítménye, a szétválasztó kolonnák terhelhetősége, stb.). A modellbe ezen túlmenően is sok más, csak gyakorlati tapasztalatok által meghatározható tényezőt is be kell építeni. Ilyenek a kemencecsövek kokszosodásának mértéke, a csövek várható élettartama, a rendelkezésre álló fűtőanyag minősége és számos más tényező.

I.5.4. Hozam modellek készítése bonyolultabb összetételű szénhidrogének bontásához

A TVK RT-nél jelenleg már két olefingyár üzemel. Mindkét gyárban dolgoznak fel gázfázisú alapanyagokat is, de többségében vegyipari benzint és vegyipari gázolajat. A bonyolultabb összetételű szénhidrogének bontásához azonban nem állnak rendelkezésünkre megbízható hozam-modellek, bár kétségtelenül ez lenne a fontosabb. Mivel az ilyen modellek rendkívül hatékony tervezési eszközként is használhatók, a modern gazdaság-irányítási rendszerekben már aligha nélkülözhetők. Ezért ezeket vagy meg kell vásárolni, vagy saját magunknak kell elkészíteni. Ez azonban bonyolult és hosszú folyamatnak ígérkezik annak ellenére, hogy az utóbbi években kifejlesztett csoportosítási algoritmusok jelentősen megkönnyítik a bonyolult reakcióháló elkészítését. A kinetikai paraméterek meghatározását pedig a dolgozat II. részében bemutatásra kerülő módszer teheti jelentősen könnyebbé. Az említett könnyebbségek ellenére a modell elkészítése jól szervezett csapatmunkát igényel, amelyben a matematikus és informatikus kollégák részvétele sem nélkülözhető a technológusi tapasztalatokkal rendelkezőkkel egyetemben. Nagyon fontos szempont, hogy a modell az üzemelő szakemberek által gyorsan és könnyen használható legyen, ezért az elkészített hozam-modellt linearizálni kell. Az így kapott modell bonyolultsága – egyben pontossága is – attól függ, hogy az alapanyag tulajdonságainak milyen körét vesszük figyelembe. Az **1.sz. mellékletben** bemutatott modell pl. csak az alapanyag átlagos molekulásúlyát és a molekulák szén/hidrogén arányát veszi figyelembe, ugyancsak átlagolt formában. Ezen tulajdonságok, ill. a paraméterek változtatásával a modell azonnal megmutatja a várható hozam-adatokat, a tüzelési igény változásait, a változásoknak a futamidőre gyakorolt hatását, valamint más szempontból (pl. környezetvédelmi) értékes adatokat is közöl. (A modellt a KBC nevű angol cég szakembereivel együtt készítettük). Elképzeléseink szerint olyan modellt kívánunk készíteni, amely figyelembe veszi az alapanyag csoport-összetételét, annak sűrűségét és a desztillációs-görbét. A gyakorlatban jól használható, lineáris hozam-modellek gyakorlati mérési eredmények felhasználásával is készíthetők. Pl., ha az etilénhozam alakulását ábrázoljuk az alapanyag (vegyipari benzin) n-paraffin tartalmának függvényében (3. ábra), akkor látjuk, hogy annak növekedésével az etilénhozam is növekszik. Fontos, hogy az elemzéshez nagy mennyiségű, megbízható mérési adatot használjunk, hogy az összefüggést minél pontosabban lehessen linearizálni. A kapott egyenes meredeksége alapján az egységnyi változás okozta eredmény egyszerűen számítható. Azonban a létrehozott adatbázis nem használható fel a felvett adatok megfelelő csoportosítása és szűrése nélkül. Elsőként a különböző üzemmódokat (üzemelő kemencék alapanyag-konfigurációja) kell szétválasztani. Más hozam-adatokat kapunk, ha az üzem gázfázisú alapanyagból dolgoz fel többet és megint másat, ha a nehezebb alapanyagok (pl. gázolaj) bedolgozása a több. Azonos üzemmódok esetében sem javasoljuk a minőség-hozam görbéket diszkrét mérési adatok alapján felvenni, mert így nem tudjuk kiszűrni a normál üzemi körülményektől eltérő eseteket. Ennél sokkal célravezetőbb az adatok csoportosítása és átlagolása. Ez azt jelenti, hogy az egy adott minőségi paraméter-érték közelében lévő adathalmazt egyként kezelve állapítjuk meg a hozzá tartozó hozam-értéket. Két dolgot azonban ezeken túlmenően is szem előtt kell tartani: a változások pontos követéséhez az alapanyag többi tulajdonságát is figyelembe kell venni, ami a rendszert valamivel bonyolultabbá teszi. Ügyelni kell viszont arra, hogy az ilyen módon kapott rendszer ne legyen túldeterminált, vagyis a redundáns paramétereket is ki kell szűrni (pl. elég a vegyipari benzin normál- és össz-paraffin tartalmát megadni). A másik, hogy az ilyen modellek alkalmazhatósága korlátozott (pl. csak az adott üzemben használhatók eredményesen) és pontosságuk sem éri el a kinetikai bázison készített nem-lineáris hozam-modellekét. A 7+1+1+1 kemence-konfiguráció azt jelöli, hogy 7 kemencében vegyipari benzint, 1-ben etánt, 1-ben gázolajat és 1-ben C4/C5-elegyet krakkolunk. A 4. ábrán jól látható, hogy a gyakorlati mérési eredmények alapján felvett görbe formája szinte egyenes,

vagyis a linearizálás során alig szorul korrekcióra. Eszerint az alapanyag egyik fontos minőségi paramétere ismeretében a céltermék hozama számítható. Hasonló összefüggések nyerhetők a többi minőségi paraméter (izo-paraffin-tartalom, naftén, aromás, sűrűség, stb.) és a többi termék (propilén, pirolízis-benzin, BT-frakció, stb.) hozama között.

4. ábra: Az etiléntermelés alakulása a vegyipari benzin *n*-paraffin tartalmának függvényében a TVK RT Olefin 1 gyárában 7+1+1+1 kemencés üzemvitel esetében



I.5.5. Hozam modellek beépítése gazdasági optimalizáló programokba

A termelő gyárak hatékonyságnövelő eszközeinek egyik fontos része az olyan típusú modellek alkalmazása, amelyek segítségével közvetlenül tudják számolni a várható profitot a piaci előrejelzések figyelembe vételével. Ennek különösen nagy a jelentősége a petrokémiai ipar területén, ahol a termelők ki vannak téve az alapanyag- (nyersolaj, vegyipari benzin és gázolaj) és a termék-árak (olefinek, műanyagok) periodikus, vagy sokszor rapszodikus változásainak. Az üzemi körülmények változtatásával – pl. a krakkolás szigorúságának csökkentése nagyobb propilén- vagy polipropilén-igény esetén – számottevően lehet csökkenteni a költségek növekedéséből adódó profit-veszteséget. Az integrált finomítói és petrokémiai komplexumok – mint pl. a MOL RT Magyarországon – már hatékonyan alkalmazzák ezeket a legkorszerűbb eszközöket.

Az ilyen modellek működésének lényege, hogy a linearizált hozam-modelleket össze kell építeni olyan számítási algoritmusokkal, amelyek egyrészt figyelembe veszik az üzem által felhasznált energiát és szolgáltató közegeket (földgáz, villamos energia, stb.), másrészt az aktuális piaci árak bevitelével számítani lehet a nettó üzemi eredményt is. Először el kell készíteni az egyes termelő egységekre vonatkozó modelleket külön-külön, majd ezeket integrálni egy-, a teljes komplexumot átfogó modellbe. Ezen modellek egyes szemléltető részei a **2. ill. 3. sz. mellékletben** láthatók. Nagyon fontos, hogy az üzemelési tapasztalatok is be legyenek építve a modellbe, mert ezek nélkül a kapott eredmények nem reálisak. Ilyenek pl. az egyes berendezésekre vonatkozó kapacitás-korlátok, melyeket az üzemelő szakemberek ismerhetnek pontosan. Fordított irányban, a modell ezek feltárásában is segíthet. A linearizált modellek készítésének másik kritikus pontja azok ún. „hangolása” a gyakorlati mérési eredményekhez. Pl. a hozam-változások meredekségét egy minőségi paraméter függvényében

csak nagy mennyiségű mérési adat birtokában lehet kellő pontossággal meghatározni. Ráadásul, a folyton változó üzemi körülmények (pl. a kemencék állapota a futamidő eleje és vége között) bonyolultabbá teszik az adatok rendszerezését és értékelését.

A linearizált hozam-modellek az ipari gyakorlatban leginkább a termelési és üzleti tervek készítéséhez használatosak. Közülük legismertebbek a PIMS-modellek (PIMS = Process Industrial Modeling System), melyek legújabb változatai teljes ipari komplexumok (pl. MOL RT) tevékenységét is képesek átfogni (3. sz. melléklet). A termékek hozamadatait – az alapanyag mennyiségének és összetételének ismeretében – az ún. shift-vektorok beállításával lehet prognosztizálni. Ezek a vektorok az alapanyag egy adott minőségi paramétere egységnyi változására bekövetkező hozamváltozást jelölik. Ahhoz azonban, hogy egy ilyen modell az elvárható pontossággal működjön, egyrészt szükség van a modell folyamatos hangolására, másrészt folyamatosan elemezni kell a tényadatoktól való eltérések okait is. Az ilyen modellek legfőbb gyakorlati jelentősége abban van, hogy egy komplex rendszer esetében is képesek megmutatni, hogy az adott alapanyagot hol a legcélszerűbb felhasználni. Pl. a desztilláció során nyert benzinpárlat további hasznosításának arányai – motorbenzinként vagy olefinek előállításához – nemcsak a poliolefinek (műanyagok) és a motorbenzin árától, hanem a benzin összetételétől, árától, valamint az adott időszak piaci igényeitől is függenek. Könnyen belátható, hogy egy ilyen bonyolult rendszerben korszerű tervezési eszközök nélkül szinte lehetetlen eligazodni és helyes döntéseket hozni.

Az üzem-, ill. üzletviteli optimalizáló modellek közül általunk a KBC angol cég E-SOLVER és F-SOLVER modelljei a legismertebbek, melyek hozamadatait a TECHNIP SPYRO modellje által produkált hozamgörbék alapján linearizálták (1. és 2. sz. mellékletek). Az utóbbi a kemencék hozamait tudja előre jelezni az üzemi paraméterek változtatásának függvényében. A modell előnyei, hogy gyorsan és pontosan prognosztizálja a változások várható eredményeit, valamint figyelembe veszi az adott kemence üzemállapotát is (pl. a kilépési hőmérséklet függvényében számítja a várható futamidőt). Hátránya az, hogy nem tudja követni az alapanyag minőségében bekövetkező változásokat, mivel azt egyenletesnek feltételezi. A probléma megoldására a modell készítése során azt javasoltuk a KBC-nek, hogy a hozam adatok regresszióját többfajta alapanyag-minőségre készítse el (egy rigurózus hozam-modell közvetlen csatlakoztatása ugyanis nemcsak jelentősen megdrágítaná, hanem bonyolultabbá is tenné a modellt). Ezt természetesen – számottevő többletköltség ellenében – hajlandók is lennének elvégezni. Az előbbi (E-SOLVER) modell filozófiája már sokkal érettebb és jóval szélesebb tartományban alkalmazható. Ebbe ugyanis nemcsak minden üzemelő kemence van beleépítve, hanem az Olefingyár szétválasztó rendszereinek kritikus részei is. A beépített korlátok pedig teljes mértékben az üzemelési tapasztalatok alapján lettek beállítva. A modell gazdasági optimalizálásra is alkalmas, mivel az alapanyagok és termékek árai ugyancsak bele vannak építve. Sajnos ez a modell sem képes az alapanyagok minőségének követésére, ami jelentősen csökkenti az értékét az üzemeltető szakemberek szemében. Ha figyelembe vesszük, hogy az alapanyagok – elsősorban a vegyipari benzin – minősége nagyon széles határok között, ráadásul rapszodikusan változik, ez az álláspont érthető. A megoldás itt is az lenne, hogy a hozam-regressziót többfajta vegyipari benzin-minőségre készítsük el. Egy másik megoldás az lehet, hogy a modell hozamadatait a gyakorlati mérési eredmények alapján átírjuk, de ez a felhasználók számára sokkal bonyolultabbá tenné annak kezelését. Ezt ugyanis csak a fő Excel-táblához kapcsolódó mátrixok írásával lehetne megtenni (mindkét modell Excel-formátumban készült).

Egy másik, szélesebb körben ismert modell a PYCOS, amely az előzőekhez hasonló filozófiát követ, de a hozam adatok számításánál több gyakorlati mérési eredményre támaszkodik. Az alapanyag minőségének követésénél a bázis-adatokhoz viszonyított különbségekkel operál.

A fentiek mintegy összegzéseként a pirolízis folyamatára készített modellek gyakorlati alkalmazásával kapcsolatban a következőket mondhatjuk el: azok a modellek használhatók

eredményesen a gyakorlatban, amelyek képesek a minél pontosabb hozam-adatok reprodukálására, ugyanakkor lehetőséget nyújtanak a gazdaságossági mutatók elemzésére is. Fontos továbbá, hogy a modell alkalmas legyen az üzemeltetési körülmények optimalizálására, a rendelkezésre álló alapanyag optimális felhasználási módjának megjelölésére.

I.5.6. A csőreaktorok tervezésének néhány kérdése

A kemence általában egy vízszintes elrendezésű konvekciós zónából, és egy függőleges elrendezésű radiációs zónából áll. A krakkolási reakciók erősen endoterm jellege miatt a bontáshoz igen jelentős hőmennyiség bevitelére van szükség, amit a kemence oldalfalaiban – ill. a legújabbaknál már a padlózatban is – elhelyezett gázégők segítségével biztosítanak. Az elérendő cél nagyon sokrétű: az egyszeri áthaladás során minél nagyobb konverzió mellett el kell érni a céltermékek maximális kihozatalát, le kell csökkenteni a szekunder reakciók mértékét és a lehető leghosszabb futamidőt kell elérni a kemence két koksztalanítása között. A hőbontás paraméterei – bár nagy eltérések nincsenek – az alapanyagtól függenek. Pl. vegyipari gázolaj pirolízisének a kemence radiációs zónájának kilépő hőmérsékletét alacsonyabban (835 °C) tartják, mint a gázfázisú alapanyagok esetében (850 – 860°C). A legmodernebb tervezésű kemencékben a reakcióelegy tartózkodási ideje igen rövid: általában 0,3-0,4 sec, de vannak un. milliszekundumos kemencék is. A rövid tartózkodási idő a szekunder reakciók visszaszorítását tekintve igen eredményes, de a „per passz” konverzió kisebb, mint a hagyományos kemencéknél. A konverzió-veszteséget a tervezők a tüzelés módosításával igyekeznek ellensúlyozni: a fenékgázok beépítése és a nagyobb teljesítményű égők alkalmazása mind ezt a célt szolgálják. Az égőgyártók feladatát nehezíti, hogy az alacsony NO_x-kibocsátás – ma már szerencsére Magyarországon is elterjedt – követelménye a teljesítmény növelése ellen hat. További korlátot jelent, hogy a csövek igénybevétele is nő az égők teljesítményének növelésével.

A radiációs csövek tervezésénél természetesen nemcsak a csövek szerkezeti anyagára kell tekintettel lenni, hanem az átmérők arányainak változására is a csőigény hossza mentén. Ugyanis minél pontosabban követjük a reakcióelegy mól-számának változásait, annál pontosabban terelhetjük a folyamatot a kívánt reakciók irányába. Ehhez pedig szükség van a mechanizmusok és a kinetika minél pontosabb ismeretére. Nem kapcsolódik ugyan közvetlenül a kemencék tervezéséhez, de az alapanyag egyszeri áthaladása során elért konverzió közvetlenül hat a szétválasztó rendszerek működésére, így a kemence tervezhető – vagy inkább tervezni szükséges – kapacitására is. Ez azt jelenti, hogy kisebb konverzió esetén megnő a visszakeringtetett anyagáramok mennyisége, amit a bontókapacitás, valamint a fajlagos mutatók tervezésénél figyelembe kell venni. Az általam vizsgált kemence működésének elemzése során is fényt tudtam deríteni néhány olyan tervezési problémára, melyek magyarázatot adtak az üzemelés során szerzett negatív jelenségek okainak jelentős részére. Könnyen belátható tehát, hogy a jól felépített szimulációs modellek a tervezésnél is nélkülözhetetlen eszközök. Ez olyan mértékben igaz, hogy a gyakorlatban a technológiai licencadó cégek is a hozam-modellek továbbfejlesztett változatait használják a tervezésnél is.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ - A PIROLÍZIS KEMENCE MODELLJÉNEK ELKÉSZÍTÉSE, A KRAKKOLÁSI FOLYAMAT SZIMULÁCIÓJA

II.1. A pirolízis kemence funkciója, paraméterei

A Tiszai Vegyi Kombinát RT ma már 620 ezer t/év etilényártó-kapacitással rendelkezik. Az első Olefíngyár 1975-től üzemel, mely eredetileg 9 bontókemencével és 250 ezer t/év kapacitással épült. Az időközben (1990-ben és 1999-ben) felépített két új bontókemencével a gyár etiléntermelő kapacitása 370 ezer t/év-re bővült. A második Olefíngyár pedig 2004-ben lépett üzembe, melynek kapacitása 250 ezer t/év és négy bontókemencével rendelkezik. Mindkét Olefíngyár alkalmas vegyipari benzin és gázolaj, valamint a recirkuláltatott gáz-halmazállapotú alapanyagok (etán, propán, C₄/C₅-frakció) feldolgozására.

Az Olefin 1 gyárában 1999-ben létesült a recirkuláltatott C₄/C₅- frakció pirolízisére szolgáló 20,0 t/h kapacitású kemence. Ezzel egyidejűleg épült fel az említett frakciót hidrogénező rendszer is. Az azóta eltelt időszakban kiemelt jelentőséget kapott a vásárolt alapanyagok feldolgozhatósági lehetőségeinek széleskörű vizsgálata, melyben a MOL RT-vel kötött szerződés szerint rendelkezésre álló vegyipari benzin és gázolaj, valamint a visszakeringtetett etán, propán és a C₄/C₅ –frakció mellett lehetőség van az időszakonként vásárolt propán, bután, pentán és különféle magasabb pentán – tartalmú C₅-kondenzátumok optimális kihozatalok mellett történő feldolgozására.

A nagyobb mennyiségű etán pirolizálására jelenleg két kemence, a propánéra egy /bár a képződött kis mennyiségű propánt még két kemencébe lehet adagolni a benzinhoz /, és a C₄/C₅-frakcióéra ugyancsak egy kemence áll rendelkezésre. A vásárolt n-butánt, pentánt és C₅- kondenzátumokat tehát csak a C₄/C₅-hidrogénező reaktor termékéhez, vagy direkt a vegyipari benzinbe tudjuk keverni.

A C₄/C₅ – hidrogénezés betápjá három anyagáramból tevődik össze:

- nyers C₅- frakció /kb. 6000 kg/óra /
- nyers C₄- frakció / kb. 3600 kg/óra /
- izobutilén-mentes C₄- frakció / kb. 10800 kg/óra /- acetilénmentes

Az utóbbi a MOL RT Tiszai Finomítójából kerül vissza, az izobutilén kivonása után. A technológiai leírás értelmében a három frakció elegyét olyan módon kell hidrogénezni, hogy a kilépő anyagáram összes olefin tartalma 15 % alatt legyen. Ez az áram kerül tovább a pirolízis kemencébe. A vásárolt alapanyagok bekeverése a kemencébe való belépés előtt történik. Ha a hidrogénezett frakcióhoz vásárolt alapanyagot /pl. n-butánt / keverünk, akkor a hidrogénező reaktor terhelése arányosan csökken, mivel az igazodik a pirolizáló kemence terheléséhez is.

A C₆-komponensek /n-hexán és izomerjei / csak telített formában vannak jelen a reakcióelegyben, így a hidrogénezési reakciókban inertnek számítanak. A reaktorból kilépő-, vagyis a krakkolásra továbbított termék minőségét a reaktor paraméterein túlmenően az alábbi tényezők jelentősen befolyásolják:

- a rendelkezésre álló hidrogén mennyisége / „sokváltozós függvény”, mivel nemcsak a pirolizált alapanyagok szerkezetétől és összetételétől, a többi hidrogénezés igényétől, hanem a szomszédos finomító hidrogén-igényétől is függ /
- a betáplált alapanyag minőségétől / a magas víztartalom a palládiumot „elvakítva” úgy jelentkezik, mintha annak aktivitása jelentősen csökkenne; a túl gyakori regenerálás viszont ténylegesen rontja a katalizátor diszperzitását – a probléma a víz leválasztásával oldható meg /
- a vásárolt alapanyagok rendelkezésre állása / közvetett módon hat, mivel ilyenkor a reaktor terhelését lehet csökkenteni /

A pirolizáló kemence működése

A gyárban F1021 számon ismert kemence a hidrogénezett C4/C5-recirkulációs áram vagy vegyipari benzin pirolízisére szolgál. Jelen dolgozatban csak az előbbi esetet vizsgáltam, az előző fejezetekben már tárgyalt okokból.

A kemence egy radiációs zónából, egy felette közepén elhelyezett konvekciós zónából, hat ún. kvencshűtőből és egy gőzdobból áll. A kemence tüzelése fenék- és oldalfali égők segítségével történik. A fenékégőket fűtőgázzal és előmelegített kényszer-keringetésű levegővel üzemeltetjük; az oldalfalban lévő égők is földgáz-üzeműek, de ezek a levegő tekintetében önbeszívók. Az égéshez szükséges levegőt egy ventilátor szívja be a légkörből és középnyomású gőzzel ellenáramban melegszik fel. A füstgázok a konvekciós zónából kerülnek a füstgáz-elszívó ventilátor szívóoldalára, majd a kemence saját kéményébe. A tüztér nyomását is ez a ventilátor szabályozza. A konvekciós zónában több csőköteges hőcserélő van elhelyezve a füstgáz útjában a távozó füstgáz hőjének hasznosítására. Itt történik az alapanyag, a technológiai gőz és a nagy nyomású gőz előmelegítése, ill. túlhevítése. A betáp-előmelegítő és a gőztúlhevítő között van elhelyezve a tápvíz-előmelegítő. A kemence úgy van megtervezve, hogy biztosítva legyen a különböző anyagáramok egyenletes mennyiségi elosztása és a konvekciós zóna csőkiágaihoz történő egyenletes ún. hozzávezetés. A szénhidrogén-mennyiségeket és a gőzmennyiségeket két-két szabályzó szelep osztja el a konvekciós zónában. Az egyes rendszer-áramok minden köteg után össze vannak fogva és a következő kötegbe való belépés előtt újra el vannak osztva, hogy a hőmérsékletek kiegyenlítődése minden köteg után biztosítva legyen. A csőkiágákhoz történő „hozzávezetés” azt jelenti, hogy az oldalfalakon, a falazat orr-részeként, sebességcsökkentő hasábok vannak kialakítva.

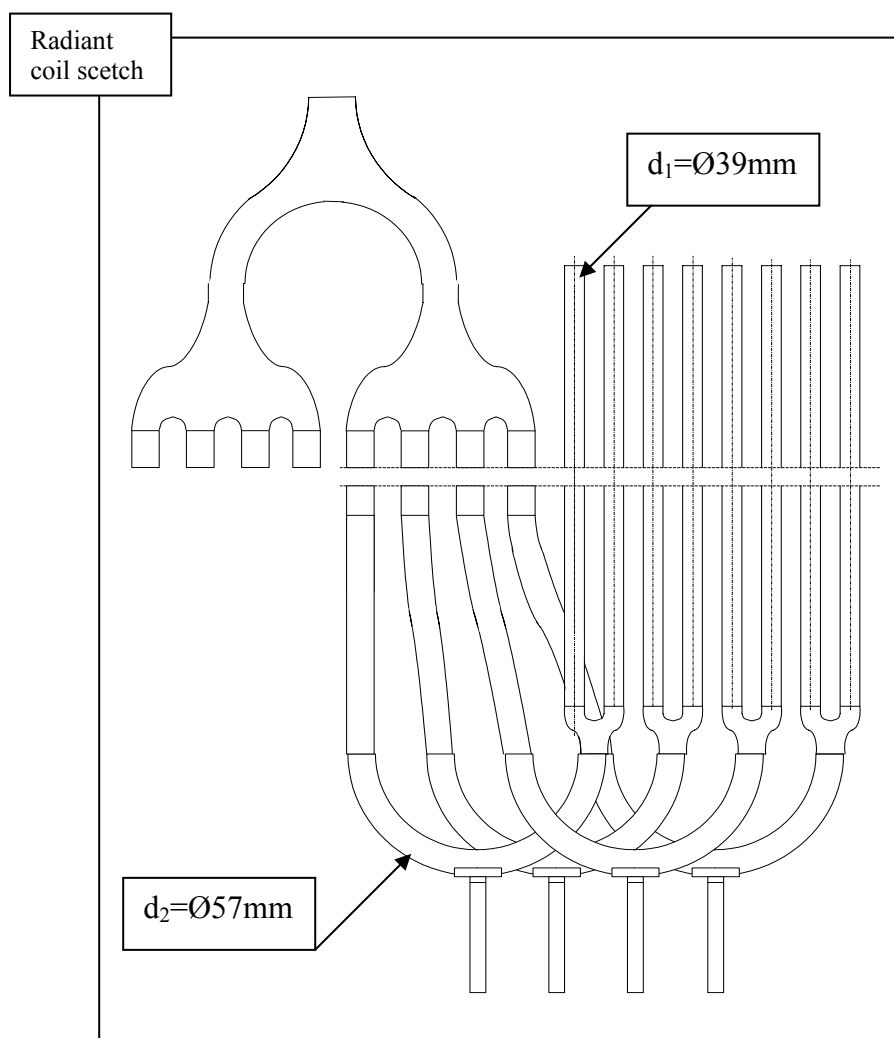
A konvekciós zónából érkező előmelegített anyagáramok két gyűjtőhelyen vannak összefogva, amit aztán a Laval-fúvókák osztanak el egyenletesen a radiációs zóna csöveibe. A radiációs zóna két különálló, azonos kemence-félből áll, melyekben a csőkiágák függőlegesen vannak felfüggesztve. A zónába összesen 96 cső lép be. Egy adott csőhossz után két kis átmérőjű cső egy nagyobb átmérőjűben egyesül. Ezek alapján a zóna összesen 48 bontó csőkiágát tartalmaz, melyek 8 darabonként csatlakoznak a hat pirogázhűtő egyikéhez. A radiációs csövekből a pirogáz kb. 840 °C-on lép ki, ill. ugyanannyival lép be a föltte lévő hűtőbe. Az 5. ábrán a kemence radiációs csöveinek erősen kicsinyített vázlatos rajzát láthatjuk. A kemence műszaki paramétereit a 2. táblázat mutatja, míg a 3. táblázatban a jellemző üzemi paramétereket találjuk.

A kemence felenként 12 db fenékégővel és 24 db oldalfali égővel van ellátva. A fűtőteltjesítmény 60 %-át a fenékégők, 40 %-át pedig az oldalfali égők adják.

Fűtőgázként normál üzemben metánt használunk, ami a gázszétválasztó rendszer előhűtéséből cirkulál vissza. Hőntartó üzemmódban csak a fenékégők üzemelnek, azok is csökkentett teljesítménnyel. A tüzeléshez használt levegőhöz két párhuzamos szabályzó állomás van kiépítve a négy fenékégő-csoport mindegyikéhez.

A kemence radiációs zónáját kb. 840 °C-on elhagyó pirogázt az E1021 A-F pirogázhűtők függőleges csöveiben kb. 350 °C-ra hűtjük le, miközben a D1021 gőzdobból érkező tápvízből (kazántápvíz, ill. annak megfelelő minőség) nagy nyomású, telített gőzt állítunk elő. A pirogáz lehűtése („kvencselése”) lehetővé teszi a radiációs csőben lejátszódó reakciók „befagyasztását”, elsősorban a szekunder reakciók kiteljesedésének megakadályozására. A kvencshűtőkben előállított nagy nyomású, telített gőz a gőzdob felső részébe kerül vissza, majd innen áramlik tovább a konvekciós zóna túlhevítőibe; innen kerül aztán a nagy nyomású, túlhevített gőz-hálózatba. A 4. táblázat az alapanyag és a bontott gáz néhány jellemző összetételét mutatja be.

5. ábra: A kemence radiációs csövei elrendezésének vázlatos rajza



2. táblázat: A pirolizáló kemence /F1021 / műszaki paraméterei

Megnevezés	Adat, m.egység	Megjegyzés
Teljes hossz	14750 mm	
Teljes szélesség	6100 mm	
Teljes magasság	29000 mm	
Betáplált alapanyag mennyisége	19100 kg/óra	
Tervezési nyomás	4,5 – 133,4 barg	Reakcióelegy – tápvíz
Tervezési hőmérséklet	170 – 1200 °C	Reakcióelegy – tüztér
Radiációs csövek belső átmérője	39 – 57 mm	
A tüztér mérete	14300*2800*8700 mm	
A padló- és oldalfali égők aránya	60 – 40 %	
A fűtőgáz legalacsonyabb fűtőértéke	50260 kJ/kg	
Termelt telített, nagynyomású gőz mennyiség	18200 kg/óra	

3. táblázat: A pirolizáló kemence /F1021/ üzemeltetési adatai normál üzemmódban

F 1021	SOR	EOR	M.egység
Betáplált szénhidrogén mennyiség	19400	19400	kg/óra
Belépő nyomás	3,98	4,02	bar(g)
Belépő hőmérséklet	106	106	°C
Technológiai gőz mennyisége	7800	7800	kg/óra
Gőz/szénhidrogén betáp arány	0,4	0,4	
Reakcióelegy nyomása a HTC II. után	2,57	2,6	bar(g)
Reakcióelegy hőmérséklete a HTC II. után	622	638	°C
Reakcióelegy nyomása a Laval-fúvóka után	1,11	1,32	bar(g)
Pirogáz hőmérséklete a kemence kilépésnél	835	840	°C
Pirogáz hőmérséklete a kvencshűtő után	354	450	°C
Pirogáz hőmérséklete az olaj befecskendezés után	230	230	°C
Tápvíz mennyisége	20800	20600	kg/óra
Nagynyomású gőz hőmérséklete	487	502	°C
Nagynyomású gőz nyomása	113	113	bar(g)
A füstgáz cross-over nyomása	-1,0	-1,0	mbar
A füstgáz cross-over hőmérséklete	1160	1250	°C
A füstgáz O ₂ -tartalma	1,72	1,72	mol %
A füstgáz hőmérséklete a HTC II. után	900	913	°C
A füstgáz hőmérséklete a HDDÜ I. után	595	603	°C
A füstgáz hőmérséklete a kilépő lemezcsatornában	162	350	°C
Az égőlevegő nyomása a levegő előmelegítő után	25	36	mbar
Az égőlevegő hőmérséklete a levegő előmelegítő után	110	110	°C
Radiációs csövek csőfal-hőmérséklete	1040	1080	°C

4. táblázat: A hidrogénezés előtti-, utáni C₄/C₅- frakció és a pirogáz egy jellemző összetétele

Komponens /áram (m/m%)	Hidrogénezés előtt	Hidrogénezés után	Bontott gáz
Hidrogén			1,04
CO			0,05
Metán			20,40
Etán			3,90
Etilén			35,87
Propán	0,05	0,04	0,50
Propilén	0,68	0,36	20,08
Acetilén			0,59
i-bután	1,77	4,81	0,50
MAPD			0,25
n-bután	17,25	63,43	7,80
Butének	42,50	6,95	3,92
C ₅	19,75	19,95	1,08
Butadiének	14,12	0	4,39

II.2. A kemencében lejátszódó kémiai reakciók rendszerének elkészítése

II.2.1. A felhasznált alapanyagok jellemzői

Ahogy azt fentebb már említettem, a kemence alkalmas mind a visszacirkuláltatott és hidrogénezett C4/C5-frakció, mind pedig vegyipari benzin krakkolására. A normál üzemelés során a szokásos eljárás az, hogy a kemencét koksztalanítás vagy karbantartás után vegyipari benzinnel helyezzük üzembe, majd egy nap elteltével cseréljük le az alapanyagot C4/C5-re. Erre azért van szükség, hogy a benzin kéntartalmával bizonyos mértékig passziváljuk a csövek belső falát a szekunder reakciók kiteljesedése ellen. Elsősorban a CO-képződés megakadályozása a cél, mivel a CO olyan mértékben mérgezi a hidrogénező reaktorok katalizátorait, hogy sok esetben – elsősorban a C2-hidrogénezésnél – a folyamatot is szabályozhatatlanná teszi. Az alapanyag átváltását követően a kemence a futamidő végéig C4/C5-tel üzemel, ha csak nincs valami rendkívüli ok a változtatásra.

A C4/C5-alapanyag minősége függ egyrészt a hidrogénező reaktor (pontosabban annak katalizátora) állapotától, a reaktor terhelési szintjétől, valamint attól, hogy tudunk-e vásárolt n-butánt (esetleg valamilyen C5-kondenzátumot) hozzákeverni a hidrogénező reaktorból kilépő anyagáramhoz. Az utóbbi két dolog természetesen összefügg, hiszen hozzákevert (vásárolt) alapanyag esetén csökkenteni lehet a reaktor terhelését.

5. táblázat: A kemence alapanyagának néhány jellemző összetétele

Komponens /tömeg %/	Minta 1	Minta 2	Minta 3	Minta 4	Minta 5
Propán	0,8937	0,3251	0,1462	0,4315	0,0880
Propilén	0,7019	0,9518	0,1881	0,9308	0,3292
i-bután	12,5453	8,6917	6,5118	6,9339	5,2723
Butén-1	0,8193	0,0716	0,1484	0,0891	0,0891
n-bután	61,9166	69,5411	67,6253	72,1629	63,9667
Butén-2	2,4412	0,3452	0,3934	0,3899	0,4321
i-pentán	4,9792	6,4142	8,4320	5,9221	9,4355
2M-butén-1	0,2211	0	0,0655	0,0473	0,0843
n-pentán	5,8455	7,0751	8,2326	6,3494	10,8684
Pentén-2	0,2306	0	0	0	0
2M-butén-2	1,7299	0,4041	0,5704	0,4425	0,7475
Ciklopentén	0,0874	0	0	0	0,0735
Ciklopentán	5,9247	5,4214	6,7055	5,7778	7,7222
2M-pentán	0,5752	0,6778	0,6036	0,4434	0,8912
Σ egyéb C6	1,0885	0,0808	0,3773	0,0794	0

A fentiek során már szóltam a hidrogénező reaktor katalizátorának a 2002. év vége előtti problémáiról. Ekkor volt különösen nagy jelentősége annak, hogy a reaktort kisebb terheléssel tudtuk üzemeltetni vásárolt alapanyag hozzákeverése esetén. Normál terhelésnél ugyanis a reaktorból kilépő anyagáram összes olefin tartalma elérte a 30-35 %-ot is. Az ilyen magas olefin-tartalmú alapanyag viszont jelentősen megnövelte a kokszképződést és lecsökkentette a kemence futamidejét. A katalizátor cseréjét követően viszont a jellemző olefin-tartalom 2-15%, így már kisebb a jelentősége a reaktor terhelési szintjének – legalábbis a kemencébe belépő alapanyag olefin-tartalma szempontjából. Az 5. táblázatban a n-bután koncentrációjának 65 % fölötti értéke a vásárolt anyag hozzákeverését jelzi. Az alapanyag telítetlen-tartalma azonban nemcsak a kokszképződést befolyásolja, hanem hatással van a

céltermékek hozamaira is. Az alapanyag minőségi jellemzőinek hatását az elkészített modell segítségével kvantitatív módon is elemezni tudtam, melynek eredményeit a III. fejezetben fogom ismertetni.

II.2.2. A reakcióháló elkészítése

A reakciók rendszerének elkészítéséhez természetesen az alapanyag(ok) összetételéből kellett kiindulni. A publikált szakirodalomban található olyan reakcióháló, amelyek a szénhidrogének hőbontása során – C4-ig bezárólag, esetleg a C5-vegyületek néhány reakciójával együtt – figyelembe veszik a lehetséges reakciókat, megadva hozzá a tapasztalt (mért, számított) kinetikai paramétereket is, vagyis a frekvencia-faktort és az aktiválási energiát. Mivel azonban az alapanyag nagyobb mennyiségben tartalmaz C5- és C6-vegyületeket is, a reakcióháló elkészítésénél ezek reakcióit is figyelembe kellett venni és hozzájuk rendelni a kinetikai paramétereket. Mivel ezek mérésére eszközök nem állnak rendelkezésre, a feladat megoldására két elvi lehetőség maradt. Az egyik, hogy a meglévő paramétereket a hasonlósági analógiák alapján extrapoláljam. A másik lehetőség pedig az volt, hogy ezeket a publikált irodalmi forrásokból összegyűjtsem. Ez utóbbihoz jelentős mennyiségű irodalmi forrást kellett megszerezni. Végül a két módszer kombinációját alkalmaztam úgy, hogy az első lépésben extrapolált adatokat a források rendszerezésének folyamatában ellenőriztem, ill. korrigáltam. Az irodalmi adatok rendszerezésének példáját a 6. és a 7. táblázat mutatja be. Ahogy az a hivatkozott két táblázatban jól látható, az irodalmi forrásokból a modellbe adoptált paraméter-értékeket az illesztés során csak kis mértékben kellett korrigálni a modell validálása során. A szekunder reakciók közül a kokszt és a CO képződését vettem figyelembe. A kokszképződésnél figyelembe vett reakciók listáját a 8. táblázat tartalmazza.

6. Táblázat: Az aktiválási energia (E, kcal/mol) irodalmi értékeinek rendszerezése

Reakció-típusok	Irodalmi adatok forrásai					Adoptált	Illesztett
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5^*$	83 ^a	80.5 ^b	83 ^c	87.2±1 ^e	88 ^f	82.1 ^h	82.4
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_4 + 1(2)\text{-C}_4\text{H}_9^*$	8–10 ^a	8.5 ^b	10.38÷ 14.87 ^g	11.6 (9.5) ^h	13.5 (11.2) ⁱ	11.6 (9.5) ^h	11.2 (10.9)
$\text{C}_2\text{H}_5^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^*$	35.5 ^a	39.5 ^b	41.0 ^c	40 ^h	41.5 ^j	41.0 ^c	40.2
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^* + i\text{C}_4\text{H}_7^*$	71.9 ^e	72 ^c	---	---	---	72 ^c	72.2
$1(2)\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{CH}_3^*$	74 (71.3) ^h	73.5 ^c	---	---	---	73.5 (71.5)	73.8 (72.4)
$1\text{-C}_5\text{H}_{11}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_3\text{H}_7^*$	30 ^k	30 ⁱ	30.15÷ 33.57 ^g	≈ 30 ^j	28.7 ^h	30	28.8
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	38 ^c	45.6 ^d	32.8 ^h	---	---	35	33.8
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5^* \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}^* \text{ or } \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{C}_2\text{H}_6$	8.7 (11.6) ^j	14.0 ^c	7.5 (9.2) ^h	---	---	9.5 (10.5)	7.5 (9.2)

7. táblázat: A frekvencia-faktor (A , sec^{-1} vagy $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) értékeinek rendszerezése

Reakció-típusok	Irodalmi adatok forrásai				Adoptált	Illesztett
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	7.1×10^{16c}	2×10^{16h}	1.3×10^{16j}	---	3×10^{16}	2.2×10^{16}
$\text{n-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5^*$	5×10^{16c}	1.5×10^{16h}	---	---	2×10^{16}	2.5×10^{16}
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_4 + 1(2)\text{-C}_3\text{H}_7^*$	1.5×10^{9c}	$3.4 \times 10^{10} (4 \times 10^9)^h$	$10^8 i$	$4.9 \times 10^9 (1.5 \times 10^9)^j$	$1.5 \times 10^9 (3 \times 10^9)$	$2.2 \times 10^9 (4.2 \times 10^9)$
$1\text{-C}_3\text{H}_7^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3^*$	5×10^{13c}	4×10^{13h}	5×10^{13k}	10^{14i}	5×10^{13}	4.4×10^{13}
$\text{CH}_3^* + \text{C}_2\text{H}_5^* \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	10^{10c}	3.2×10^{9h}	---	---	5×10^9	3.2×10^{10}

Az adatok forrásainak jelölése a 6. és 7. táblázatban alábbi: **a** – Illés (1969); **b** – Murata et al. (1974); **c** – Dente & Ranzi (1983); **d** – Zdenek et al. (2003); **e** – Savage (2000); **f** – Poutsma (2000); **g** – Xiao et al. (1997); **h** – Sundaram & Froment (1978); **i** – Ranzi et al. (1997); **j** – Willems & Froment (1988); **k** – Ranzi et al. (1983)

8. Táblázat: A kokszt képződésénél figyelembe vett reakciók

Reakció	k , $(\text{mól}/\text{m}^3)^{1-n} \text{ s}^{-1}$	Forrás
Acetilén $\rightarrow$ koks	5.05	Sundaram & Froment [17]
Acetilén $\rightarrow$ koks	5.2	Kopinke et al. [37]
Etilén $\rightarrow$ koks	0.92	Zou et al. [38]
Etilén $\rightarrow$ koks	0.73	Kopinke et al. [37]
Propilén $\rightarrow$ koks	1.3	Zou et al. [38]
Propilén $\rightarrow$ koks	1.09	Kopinke et al. [37]
Metil-acetilén $\rightarrow$ koks	2.0	Kopinke et al. [37]
Butadién $\rightarrow$ koks	1.68	Kopinke et al. [37]
Ciklo-pentén $\rightarrow$ koks	2.1	Kopinke et al. [37]
Ciklo-pentán $\rightarrow$ koks	1.1	Kopinke et al. [37]

A kokszt képződésénél csak azokat a prekursorokat vettem figyelembe, amelyek az alapanyagban megtalálhatók, ill. a bontás során nagyobb mennyiségben keletkeznek. A reakciókhoz tartozó sebességi állandókat a jelzett irodalmi forrásokból adoptáltam. Ezek illesztésére természetesen csak igen korlátozott mértékben volt módom, mivel a képződött kokszt mennyiségét nem lehet mérni. A szénmonoxid (CO) pedig a lerakódott kokszt (szén) ill. a képződött metán és a technológiai gőz reakciójában keletkezik ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ill. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$). Mivel az első reakciónak a sebességét az adott körülmények között semmilyen ismert kinetikai összefüggés nem írja le, ezért a paramétereket csak a bontott gázban mért CO-koncentrációhoz lehetett illeszteni – természetesen egy előzetes becslést követően, valamint a második reakcióval összhangban.

Az elméletileg lehetséges reakciókat felírtam és egy táblázatban rendszereztem. Első közelítésben mintegy 500 reakciót írtam fel, amiről feltételeztem, hogy elvben lejátszódhat. Ezt követően került sor a publikált irodalmi adatok tanulmányozására olyan céllal, hogy a felírt reakciókhoz egyrészt megerősítést (vagy cáfolatot) -, másrészt kinetikai adatokat gyűjtsék. A legteljesebb reakcióhálót a **Sundaram és Froment** [20] által publikált modell szolgáltatta, amit n-bután pirolízisére készítettek. Ez az adathalmaz azért is tűnt logikus kiindulási pontnak, mert a vizsgált kemence alapanyagának mintegy kétharmadát is a n-bután képezi. A **4. sz. mellékletben** található táblázatban jól követhetők a különböző típusú reakciók. (A táblázatot annak terjedelme miatt csak mellékletben lehetett csatolni). Az első

oszlopban szerepelnek a láncindító reakciók az alapanyagok összetétele szerint. A második oszlopban a H-elvonó reakciók, a harmadikban a gyök-dekompozíciós-, míg a negyedikben a lánczáró reakciók szerepelnek.

II.3. A szimulációhoz szükséges adatok összegyűjtése és rendszerezése

A pirolízis folyamatának szimulálására ma már többfajta számítógépes program áll rendelkezésre. Ezek a világpiacon megvásárolhatók, de az árak sajnos nagyon magasak. Ezért egy olyat kellett kiválasztani, amely rendelkezik a kívánt adatbázissal és árárt illetően is hozzáférhető. Ezen feltételek alapján esett a választásunk a Nor-Par cég ChemCAD nevű software-jére; ezen túlmenően a program használatával kapcsolatban már voltak veszprémi és TVK-s tapasztalatok is.

A termikus krakkolás folyamatának szimulációjához a CHEMCAD az alábbi input adatokat igényli:

- 1.) az alapanyag komponensenkénti összetétele és az ezekhez tartozó mennyiségek
- 2.) a reaktor belépési és kilépési hőmérséklete
- 3.) a reaktor belépési és kilépési nyomása (a nyomáscsökkenés kiszámításához)
- 4.) a szénhidrogén/gőz arány és a technológiai gőz mennyisége
- 5.) a radiációs csőkipály (reaktor) geometriai adatai (a különböző szegmensek hossza és átmérője)
- 6.) a reaktor hőmérséklet-profilja, vagy a hő-átzármaztatási tényező (U) a csőfal-hőmérsékletekkel együtt
- 7.) a reaktorban lejátszódó reakciók mindegyike a hozzájuk tartozó kinetikai paraméterekkel együtt (aktiválási energia, frekvencia-faktor)

A fenti adatok összegyűjtéséhez és rendszerezéséhez kísérleti tervet készítettem, mely az alábbi főbb részekből tevődött össze:

- a.) A kemencére vonatkozó elemzési adatokat változatlan és stabil üzemi paraméterekhez kívántam összegyűjteni. Ehhez egy üzemelési ciklusban 3-4 hét áll rendelkezésre úgy, hogy közben az alapanyag minősége több alkalommal változik. Az utóbbira természetesen azért van szükség, hogy a modell érvényességét többfajta alapanyag-összetételre vonatkoztatva is le tudjam ellenőrizni. Az alapanyagból és a bontott gázból történő mintavételeket természetesen összehangolva végeztük a laboratórium munkatársainak segítségével. A mintavételekkel egyidejűleg olvastam le a kemence paramétereit, hogy meggyőződjek azok stabilitásáról. Ezeket a számítógépes folyamatirányító rendszer (APC és DCS) folyamatosan rögzíti.
- b.) Az elemzési adatok összegyűjtésével párhuzamosan folyt, ill. még azt megelőzően kezdődött el a kinetikai paraméterek összegyűjtése a publikált irodalomból. Ezt azért lehetett még a reakcióháló elkészítése előtt elkezdeni, mert ezeket a paramétereket a szerzők is adott reakció-rendszerekhez rendelve publikálták; így pl. a n-bután bontása során megadott reakciók lejátszódását a saját rendszerünkben is okkal feltételeztem, mivel a vizsgált alapanyag döntő részben ezt tartalmazza. A kinetikai paramétereknek az adott reakciókra vonatkozó értékeit több irodalmi forrásból is megkerestem és összehasonlítottam.
- c.) Az alapanyag és a bontott gázelegy összetételének ismeretében kerülhetett sor a reakciók rendszerének összeállítására. Ennek részleteit az előzőekben már ismerttettem. A fentiek szerint összeállított reakcióháló került be inputként az alapmodellbe (vagy modell-alapba) amellyel a gyakorlatban mért hozam-adatokat kívántam reprodukálni. A kinetikai paramétereket egy későbbi fázisban

„hozzáhangoltam” a gyakorlati hozam-adatokhoz, melyről a későbbiekben részletesen is szólok.

A vizsgált alapanyag összetételét figyelembe véve a kis mennyiségű C6-szénhidrogéneket is tartalmazó C4/C5-elegy krakkolása valahol a határán van annak a lehetőségnek, amikor még teljes reakcióhálót lehet készíteni csoportosítási procedúrák alkalmazása nélkül. Az egyszerűsítések nélkül felépíthető pontos és részletes reakcióháló és kinetikai-rendszer elkészítésének határa azért éppen a C5-szénhidrogének, mert a nagyobb szénatom számúak olyan kisebb gyökökre bomlanak, melyek viselkedését az elkészített rendszernek már tartalmaznia kell. A szénatom-szám növekedésével viszont annyira megnő az izomerek – ezáltal a részecskék és a reakciók kombinációinak száma – hogy a csoportosítások alkalmazása elengedhetetlenné válik.

A kinetikai paraméterek meghatározásához három forrás állt rendelkezésre: a reakciók közötti hasonlósági szabályok ismerete és alkalmazása, a publikált irodalmi adatok, valamint az alapanyag és a bontott gáz összetételének ismerete. Az elsőt illetően, a C4-szénhidrogéneket is tartalmazó elegyek krakkolásáig bezárólag sok adatot fel is használtam. Az előző fejezetekben már tárgyalt hasonlósági szabályok segítettek a nagyobb szénatom-számú szénhidrogének reakcióihoz szükséges kinetikai paraméterek becslésénél; az alapanyag és a krakkolt gázelegy összetételének ismerete pedig lehetővé tette azok értékeinek pontosabb beállítását. Mindezen eszközök és lehetőségek ellenére a szekunder reakciók figyelembe vétele komoly nehézséget jelentett. Ezek között a kokszt és a CO képződését mindenképpen figyelembe kellett venni, hiszen az üzemvitelt tekintve több szempontból is nagy a jelentőségük. A többgyűrűs aromás vegyületek képződésétől könnyen eltekinthettünk, mivel azokat a labor sem mutatta ki a termék gázelegyben. Ezeket a reakciókat azonban csak egy későbbi fázisban, a modellnek a gyakorlatban mért eredményekhez történő hangolásánál lehetett figyelembe venni, mivel még a becslésük is csak rendkívül bonyolult összefüggések alapján lehetséges. A kokszképződésnek a kemence üzemére gyakorolt hatását az irodalmi áttekintés során már részletesen kifejtettem [40-43]; a CO hatását pedig az alábbiakban lehet összefoglalni:

A CO-nak, mivel erős katalizátor-méreg, a termék gázelegy szétválasztása során, a hidrogénezési folyamatokra van káros hatással. Ez abban nyilvánul meg, hogy a hidrogénező reaktorokat a szükségesnél magasabb hőmérsékleten kell üzemeltetni, minek következtében nemcsak az acetilén-származékokat, hanem az olefin-céltermékek (etilén, propilén) egy részét is hidrogénezzük. Mind a kokszt-, mind pedig a CO képződését vissza lehet szorítani a fémek (elsősorban a nikkel) katalitikus hatásának csökkentésével. Az ipari gyakorlatban ez a leggyakrabban kéntartalmú vegyületek (pl. DMS) adagolásával történik, ahogy azt az előzőekben már említettem. A legújabb eljárások a radiációs csövek falán kerámia-bevonatot képezve gátolják a kokszképződést. Az új eljárás elsősorban gázfázisú alapanyagok krakkolása esetén tud felmutatni jelentős eredményeket: a kemencék futamidejének és a csövek élettartamának duplájára növelését. Benzin és gázolaj bontásához ez a bevonatképzés még kísérleti stádiumban van. A megoldás elterjedését jelentősen gátolja a bevonatnak a csövekével megegyező, rendkívül magas ára. A legújabb fejlesztések szerint ez a bevonatképzés már üzem közben is lehetséges, hasonlóan jó eredményekkel.

Az alapanyag mennyiségét a radiációs csőkégy egy csővére vonatkoztatva számítottam ki. Bár az a feltételezés, hogy a 96 cső mindegyikében ugyanazokat a viszonyokat tételezzük fel, elméletileg mindenképpen helytálló, a gyakorlatban tapasztalunk eltérő eseteket is. Pl. a kokszt képződésének mértéke nem minden csőben ugyanaz, ami számos okra vezethető vissza. (az égők állapotától kezdve a szabályzók egyenletes – vagy éppen egyenetlen – működéséig sok paraméter befolyásolja). Az eltéréseket elsősorban a csövek kilépési nyomásainál tudjuk kvantitatív módon is érzékelni: mivel a 96 belépési ponttal szemben csak 6 kilépési pont van, a kilépő nyomások esetében egy átlagolt értékkel kell számolni. (Természetesen a belépésnél

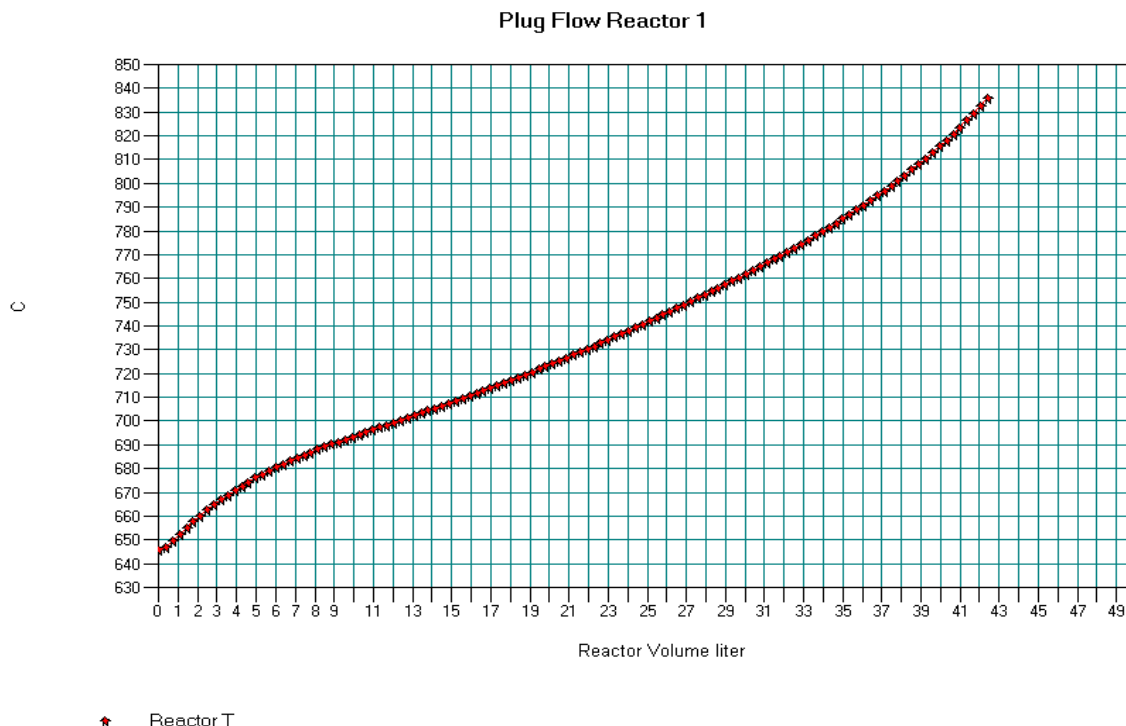
sem mérjük minden cső nyomását külön-külön; a kemence két oldalán (48-48 cső) egy-egy nyomásmérés van. Hasonló a helyzet a hőmérséklet-méréseknél is, ahol a csőígyók kilépő hőmérsékleteit átlagoltuk. Az átlagolásoknál – ha a belépő anyag-mennyiségek közötti különbségek ezt indokolták – súlyozott átlagot vettem figyelembe.

A betáplált gőz mennyiségét az alapanyag komponensei koncentrációjának kiszámítása során tudtam figyelembe venni, mivel a software magát a CH/gőz arányt külön nem kezeli. Maga a mennyiség azonban pontosan egyezett a gyakorlati mérések adataival.

A kemence radiációs zónájának hőmérséklet-profilját a szimulátor számította ki a hő-átszármaztatási tényező segítségével. Ez utóbbi meghatározásához a kemence tüzelését is szimulálni kellett, amit úgy értem el, hogy az elméleti kinetikus reaktor köpenyterébe nagy mennyiségű túlhevített gőzt adagoltam a tüztér hőfokával megegyező hőmérsékleten. A szimulátor által generált hőfokprofil a 6. ábrán látható. A kemencék tüzelésének modellezésénél a tervezők természetesen ennél pontosabb módszereket alkalmaznak – bár meg kell jegyezni, hogy a szimulátor által számított hő-átszármaztatási tényezők nagyon jól egyeznek a kemence tervezője által közölt adatokkal. A 6-8%-os eltérés a csövek minőségében, a beüzemelés óta bekövetkezett romlással magyarázható. A csövek minőségének romlását egyébként a gépész kollégák által elvégzett metallográfiai vizsgálatok is egyértelműen igazolták.

A szimulátor által számított hőmérséklet-profil más módon is szerettem volna összehasonlítani a tervezési adatokkal, de ilyen jellegű adatokat – legalábbis direkt módon – a technológiai licencadók nem szolgáltatnak, mivel ezek a védett információk körébe tartoznak. Az utóbbi évek irodalmában már gyakrabban lehet találkozni a tüztér modellezésének olyan megközelítésével, amelyben a kutatók a radiációs teret zónákra bontva állítanak fel matematikai modelleket és végzik el a szimulációt [6, 14, 30].

6. ábra: *A szimulátor által rajzolt hőfokprofil a radiációs cső hossza mentén*



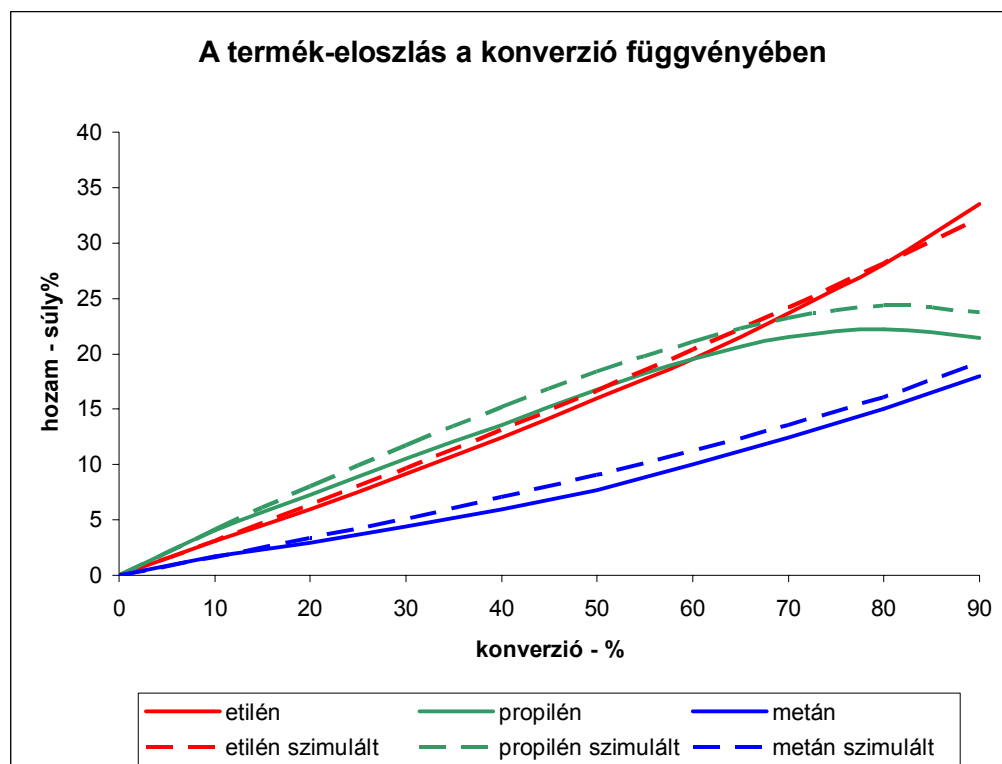
II.4. Szakirodalomban publikált modell re-szimulációja

Első lépésben azt ellenőriztem, hogy a kiválasztott ChemCAD szimulátor alkalmas-e a folyamat kellően pontos reprodukálására. A norvég Nor-Par cég által forgalmazott software rendkívül széles termokémiai adatbázissal rendelkezik és alkalmas a különböző vegyületek és szabad gyökök atomcsoportokból történő rugalmas szerkesztésére is. Ez utóbbi különösen fontos, hiszen a reakciók döntő többségét a szabadgyökös mechanizmus szerint lejátszódónak feltételezzük. Ellenőrzésként a *Sundaram* és *Froment* [16, 17] által publikált – fentebb már hivatkozott – modell re-szimulációját végeztem el, melyet n-bután krakkolására készítettek.

A folyamat során a publikált reakció-rendszert adtam meg a szimulátornak, a hozzájuk tartozó kinetikai paraméterekkel és a többi rendelkezésre álló adattal, paraméterrel együtt. A szerzők grafikusan adták meg három termék hozamait (etilén, propilén és metán) különböző konverziók (10 ÷ 90%) esetére, így ezeket állt módunkban összehasonlítani a szimulátor által produkált hozam-adatokkal.

Az összehasonlítás eredményét a 7. ábra mutatja. Jól látható, hogy pl. az etilén-hozamok minden konverzió-értéken gyakorlatilag megegyeznek a publikált modellével. Bár vannak kisebb eltérések a propilén és a metán hozamai esetében, ezek annak tulajdoníthatók, hogy a szerzők nem adtak meg minden adatot a csőreaktor méreteit illetően. Az összehasonlítás eredményeként úgy ítélt meg, hogy a szimulátor alkalmas az adott feladat elvégzésére. /A szóban forgó kemence alapanyaga is döntő részben n-bután/.

7. ábra: A n-bután krakkolásának re-szimulációja publikált adatok alapján



Az említett szerzők által publikált modell kinetikai adatait vettem alapul a reakcióháló készítésénél is, így természetesen kiemelt fontosságú volt annak megállapítása, hogy a szimulátor a megadott paraméterekkel gyakorlatilag ugyanazt az eredményt produkálta, mint amit a szerzők megadtak. Az általam elkészített reakcióháló esetében tehát bizalommal

kezelttem mind a megadott reakciókat, mind pedig a hozzájuk rendelt frekvenciafaktor- és aktiválási energia-értékeket. Tulajdonképpen ezek az adatok jelentették a készítendő reakcióháló alapját. Ezekhez kellett hozzárendelni azokat a reakciókat, amelyek az alapanyag n-butánon kívüli komponenseinek bomlása során játszódhatnak le. A keletkező láncvívó gyökök többségének viselkedését ugyanis az említett referencia-rendszer már leírja.

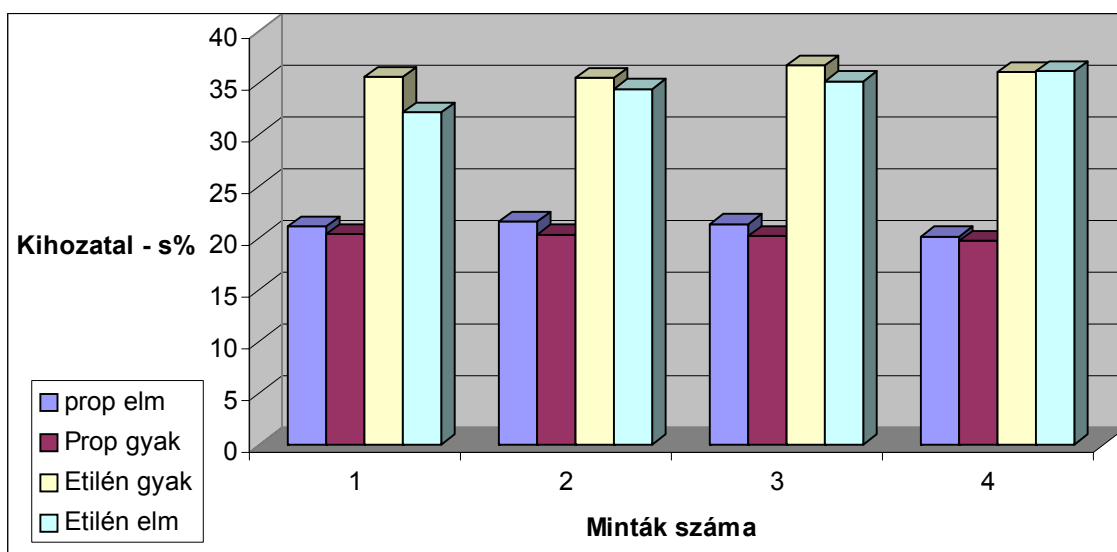
II. 5. A modell működtetése az adoptált kinetikai paraméterekkel

Az input-adatok összegyűjtése és rendszerezése után került sor a számítógépes modell futtatására, vagyis annak ellenőrzésére, hogy az adoptált kinetikai paraméterekkel milyen pontossággal lehet reprodukálni a laboratórium által mért hozam-adatokat. Az összehasonlítást első lépésben különböző összetételű alapanyagoknál, de változatlan üzemi paraméterek mellett végeztem el. A mért és szimulált hozam-adatok összehasonlítását a 9. táblázat részletesen is mutatja, a 8. ábra pedig a céltermékek esetére szemlélteti.

9. táblázat: *A mért és a szimulált hozam-adatok összehasonlítása négy különböző alapanyag esetében*

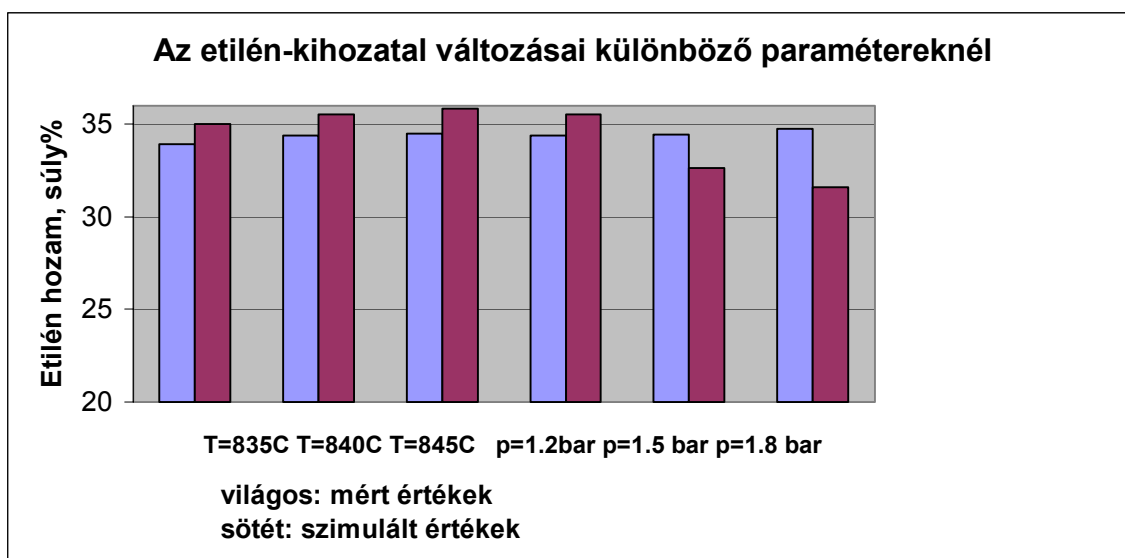
Komponens/ Hozam (súly%)	Mért 1	Szim. 1	Mért 2	Szim. 2	Mért 3	Szim. 3	Mért 4	Szim. 4
Hidrogén	1,06	0,78	1,05	0,77	0,98	0,76	1,04	0,75
CO	0,10	0,11	0,06	0,10	0,05	0,11	0,06	0,10
Metán	18,72	18,44	18,53	17,99	18,27	18,72	18,92	18,14
Etán	3,39	3,20	3,56	3,33	3,63	3,22	3,49	3,13
Etilén	30,64	32,58	31,13	33,01	32,30	32,64	30,95	32,44
Propán	0,53	0,36	0,53	0,41	0,47	0,35	0,51	0,41
Propilén	19,51	20,34	19,54	20,60	19,26	20,34	19,53	20,55
Acetilén	0,51	0,58	0,51	0,61	0,50	0,57	0,51	0,61
Izobután	1,59	1,68	1,27	1,15	1,52	1,62	1,51	1,44
MAPD	0,74	0,77	0,69	0,61	0,57	0,78	0,50	0,69
n-nután	8,50	8,92	8,57	8,67	10,08	8,66	8,08	8,71
Butén-2	0,79	0,49	0,81	0,49	0,77	0,51	0,78	0,51
Butén-1	1,60	1,12	1,59	1,21	1,61	1,57	1,54	1,23
Izobutilén	2,50	2,33	2,29	1,86	2,32	2,31	2,54	2,13
Butadién	3,73	3,73	3,71	4,04	3,73	3,68	3,82	3,97
Összes C5	0,96	0,60	1,02	0,81	0,83	0,58	0,69	0,83
Összes C6	2,78	1,84	2,79	2,14	2,76	1,87	2,78	2,18
Összes C7	0,79	0,38	0,79	0,54	0,76	0,38	0,79	0,50
Benzol	1,34	1,10	1,34	1,21	1,33	1,13	1,34	1,32
Toluol	0,22	0,19	0,22	0,27	0,22	0,19	0,22	0,26
Koksz	---	0,0167	---	0,0163	---	0,0169	---	0,0166

8. ábra: Az etilén és propilén hozamának összehasonlítása különböző alapanyagoknál



A 9. táblázatban látható, hogy esetenként jelentős különbségek vannak a hidrogén, a CO, a propilén és a butén-1 hozamában, valamint a maradék n-bután mért és szimulált értékei között. A 8. ábra tanúsága szerint az etilén hozama egy minta esetében mutat jelentősebb eltérést. A hidrogén és a CO hozama összefügg, ahogy azt az előzőekben a vízgáz-reakció lejátszódása kapcsán már bemutattam. A kapott összehasonlítási eredményekből azt a következtetést vontam le, hogy irodalmi adatokból adoptált kinetikai paraméterek használatával készíthető egy olyan kinetikai-matematikai alapú számítógépes modell, amely kielégítő pontossággal tudja reprodukálni a mért hozam-adatokat. Ennek nem mond ellent az sem, hogy a 9. ábrán jól láthatóan, a különböző üzemi paramétereknél jelentősebb eltérések is mutatkoznak a mért- és szimulált etilén-hozamok között. Az összehasonlítást szándékosan a futamidő végéhez közeli állapotban végeztem el, amikor a lerakódott koksztérteg vastagsága miatt a hőátadás jelentősen leromlott. A későbbiekben ezek az eltérések segítettek a szekunder reakciók mértékének pontosabb behatárolásában is.

9. ábra: Az etilén-hozam változása az üzemi paraméterek változásával



II.6. A kinetikai paraméterek értékeinek pontosabb meghatározása – a modell illesztése a gyakorlati mérési eredményekhez

Az alap-modell (nevezhetjük modell-alapnak is) elkészülte után kezdhettem el a kapott hozam-adatokat hozzáhangolni a mérési eredményekhez. Ez a fázis jelentette a kísérleti munka legterjedelmesebb és egyben legfontosabb részét. Az elméleti modellek értéke ugyanis csak azzal mérhető, hogy azok milyen pontossággal képesek reprodukálni a gyakorlat által is igazolt eredményeket. A nagyságrendileg több száz változót és összefüggést tartalmazó rendszer elméleti leírása során több olyan egyszerűsítést és feltételezést is kell tenni, amelyek elfogadható mértékét, ill. a feltételezett változások irányát és nagyságát a gyakorlatban mindenképpen ellenőrizni kell.

A modell illesztésénél az alábbi fő szempontokat vettem figyelembe:

- a céltermékek és ikertermékek számához viszonyítottan a matematikai-kinetikai rendszer jelentős mértékben túldeterminált; ezért az említett termékek hozamait nem-, vagy csak igen kis mértékben befolyásoló reakciókat az elkészített hálóból töröltem a redundancia csökkentésének szándékával
- az elkészített modellt a céltermékek és ikertermékek hozamának pontossága mellett a várható futamidő minél pontosabb meghatározásának szándékával kívántam illeszteni; ez azt jelentette, hogy a kokszképződés trendjét nemcsak az egyes prekurzorok viselkedésének függvényében vizsgáltam, hanem a tervezési és a valós futamidő függvényében is
- a kinetikai paraméterek illesztését a reakcióhálóban megmaradt minden egyes reakció esetében elvégeztem; ez a gyakorlatban 239 reakció ellenőrzését jelentette, beleértve a szekunder reakciókat is
- az illesztést gondosan szelektált, vizsgált és ellenőrzött mérési adatok alapján végeztem; ez azt jelentette, hogy azonos üzemi körülmények közötti, ismételt mintavételek mellett csak az azonos mérési eredményeket vettem számításba, a mérési adatok átlagolását mellőztem
- a kinetikai paraméterek illesztésénél nagyon fontos volt annak eldöntése, hogy a szimulált adatok milyen mértékű pontosságával elégszem meg; a fő-és iker-termékek esetében törekedtem az adott körülmények között elérhető legnagyobb pontosságra (a mért adatokkal egyező eredmény elérésére), míg a többi terméknel az érintett reakciók elemzését követően döntöttem
- természetesen számba kellett venni a modell pontosságát befolyásoló minden tényezőt, a mintavételek és mérésektől kezdődően az üzemi paraméterek mérési pontosságáig
- a modell érvényességi tartományát úgy határoztam meg, hogy az alkalmas legyen olyan C2-C6 szénhidrogéneket tartalmazó gázelegyek termikus krakkolásának szimulációjára, melyek alapanyaga aromás vegyületeket nem tartalmaz; a recirkuláltatott gázelegyek ugyanis az aromásokat kivéve a szénhidrogének minden csoportját tartalmazzák

A kinetikai paraméterek identifikálását első lépésben az irodalmi adatok összegyűjtésével és rendszerezésével végeztem. Második lépésben ezeket illesztettem a gyakorlatban mért hozam-adatokhoz. Szükségesnek tartom megjegyezni, hogy a kinetikai paraméterek ilyen módon történő meghatározását – matematikai szempontból – nem nevezhetjük pontosnak, mivel ezek részben becsült adatok. A pontosabb meghatározásukra még két elvi lehetőség kínálkozik. Az egyik az adatok méréssel történő meghatározása, melyet a megfelelő kísérleti berendezések hiányában azonnal el kellett vetni. A másik a lineáris algebra módszereivel történő matematikai meghatározás (a reakciókhoz tartozó kinetikai paraméterek egy mátrix formájában felírhatók), melyet – bár hosszas megfontolást követően – szintén elvettem. A döntés oka az volt, hogy a rendszer pontos, de csak pillanatnyinak nevezhető egyensúlya

meghatározásának nincs igazi gyakorlati jelentősége. Ennek oka egyrészt az, hogy a mérési adatok (paraméterek, anyagáram-összetételek) pontossága sem teljes; másrészt pedig az, hogy a bontókemencék üzemállapotában rövid idő alatt is jelentős változások állhatnak be (pl. a csövek belső falára rakódó kokszerűteg vastagsága az idő függvényében változik, ráadásul nem egyenletesen, hanem a futamidő elején sokkal gyorsabban). A több száz dimenziós rendszer matematikai úton történő kezelése tehát – véleményem szerint – elméleti szempontból lehet igen nagy jelentőségű, de jellegénél fogva kívül esik a jelen dolgozat tárgykörén. Ezen túlmenően, a matematikai értelemben vett pontosság elméletileg sem érhető el, mivel bizonyos adatok helyességét (pl. a koks képződésének mértékét és fogyását) nincs módunkban ellenőrizni.

Az említett eljárás alkalmazásának első lépéseként, az aktiválási energia és frekvencia-faktor értékeinek pontosabb meghatározásához meg kellett vizsgálnom a különböző reakciók által produkált termékek hozamainak, ill. az alapanyag adott komponenseinek a bontott gázban lévő koncentrációját a kinetikai paraméterek változtatásának függvényében. A gyakorlatban ez azt jelentette, hogy az adott paraméternek tetszés szerinti értéket adva vizsgáltam az adott reakció termékének (vagy az alapanyag-komponens fogyásának) mértékét. Természetesen igyekeztem a becsült érték körüli minél szélesebb tartományban vizsgálni. Az összefüggéseket grafikusan (is) ábrázolva az adott kinetikai paraméter (E vagy A) értékét a mért hozamhoz állítottam be. A 10. és a 11. ábrák erre mutatnak példákat a metán képződésének egyik reakciója esetében. A görbéket a kilépési hőmérséklet (COT), valamint a másik paraméter állandó értéken tartása mellett vettem fel. Amint az ábrák címében látható, a görbék arra az esetre vonatkoznak, amikor a láncvivő metil-gyök telítetlen molekulára (etilén) addicionálódik. Más formájú görbét kapunk, ha a metil-gyök telített molekulával (pl. etán) reagál. Természetesen itt is igaz, hogy a sebességi állandót befolyásoló két paraméter együttes meghatározása jelentené a matematikai értelemben vett pontosságot. Azt is fontos megjegyezni, hogy egy reakciónak a rendszertől különálló vizsgálata egyben azt is jelenti, hogy az adott termék keletkezését is csak a vizsgált reakcióban lehet figyelembe venni. Azonban, az így kapott kinetikai paraméter-értékek sem tértek el jelentős mértékben az irodalomban publikált adatoktól, ahogy azt a 6. és 7. táblázatban látható példák is mutatják. Általában is elmondható, hogy az illesztett értékek jól egyeztek a publikált adatokkal; nagyobb eltéréseket sehol nem tapasztaltam, mint amennyit a különböző források közötti „szórás” mutat.

Az illesztések pontosságát egy másik módszerrel is leellenőriztem, amely módszer elsősorban a láncindító reakciók esetében bizonyult eredményesnek. Ennek lényegét a 12. ábra szemlélteti, amelyen az aktiválási energia (E) változása látható a kilépési hőmérséklet változtatásának függvényében. Az ábrán jól látható az a minimum-hőmérséklet, ahol az aktiválási energia változásának iránya megfordul. Az ehhez a hőmérséklethez tartozó E -értéket nevezhetjük optimálisnak a reakció aktiválása tekintetében. Ennek a módszernek az alkalmazása különösen az alapanyag azon komponenseinek reakciói esetében volt fontos, amelyek a bontott gázban már nem jelennek meg, így koncentrációjuk változása sem követhető nyomon. Ezek pedig a C_4 -nél nagyobb szénatom-számú paraffin- és olefin-szénhidrogének.

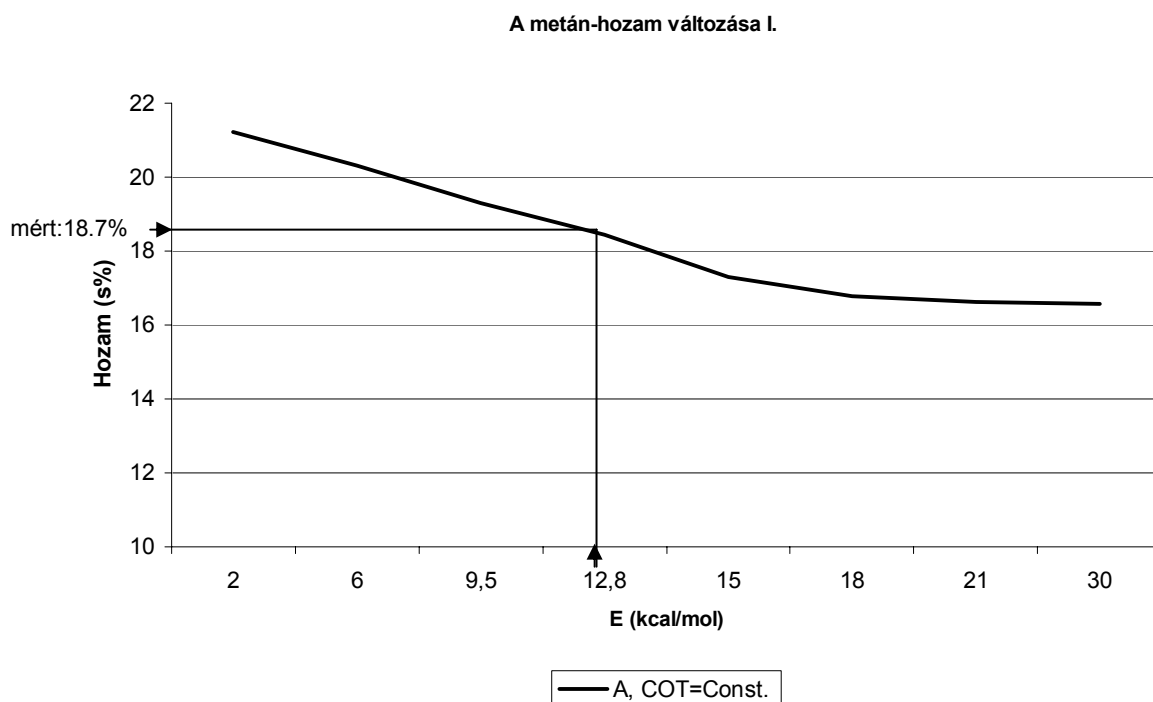
A 10. táblázat a mért és szimulált hozam-adatokat tartalmazza. A táblázatban együtt láthatók az adoptált és az illesztett kinetikai paraméterek alkalmazásával nyert termékhozamok. Jól látható, hogy a modell már az adoptált kinetikai paraméterek alkalmazásával is viszonylag jó pontossággal reprodukálta a mért hozam-adatokat. Az illesztést követően pedig csak azoknál a komponenseknél találunk viszonylagosan nagyobb eltéréseket, ahol kinetikai bizonytalanságok vannak (hidrogén, CO), ráadásul a képződött mennyiség is kicsi, így a mintavételnél és a mérésnél is nagyobb pontatlansággal kell számolni. A n -bután esetében

tapasztalt nagyobb eltérésnek az a magyarázata, hogy az eredeti reakcióháló karcsúsításakor olyan reakciók is kikerültek, melyeknek egyenként nincs ugyan számottevő hatásuk a n-bután konverziójára, de ezek a hatások összeadódva már mérhető hatással lehetnek a maradék n-bután mennyiségére.

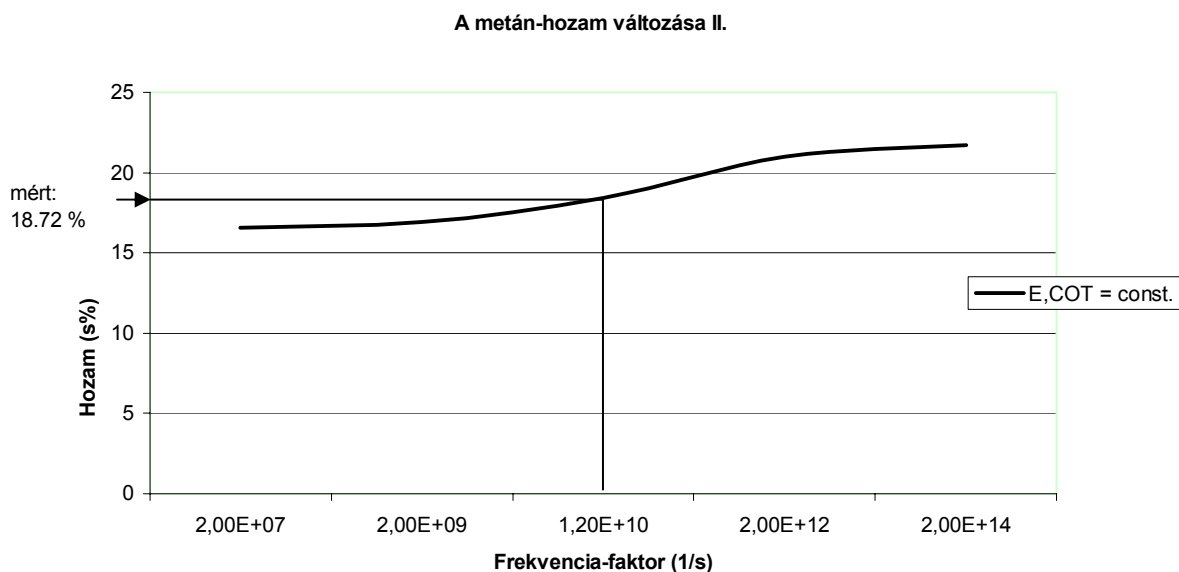
10. táblázat: A mért és szimulált hozam-adatok összehasonlítása a kinetikai paraméterek illesztése előtt és után

Komponens/ Hozam (s %)	Mért 1	Adoptált 1	Illesztett 1	Mért 2	Adoptált 2	Illesztett 2	Mért 3	Adoptált 3	Illesztett 3
Hidrogén	1.06	0.88	0.98	1.05	0.87	0.98	0.98	0.86	0.96
CO	0.10	0.11	0.11	0.06	0.10	0.07	0.05	0.08	0.07
Metán	18.72	19.54	18.67	18.53	18.99	18.64	18.27	19.12	18.52
Etán	3.39	3.20	3.34	3.56	3.43	3.51	3.63	3.22	3.53
Etilén	30.64	30.58	30.58	31.13	31.06	31.08	32.30	32.01	32.17
Propilén	19.51	20.34	19.64	19.54	20.60	19.61	19.26	20.14	19.37
n-bután	8.50	8.92	8.58	8.57	8.87	8.63	10.08	8.96	9.87
Acetilén	0.51	0.58	0.55	0.51	0.61	0.56	0.50	0.47	0.49
Összes C5	0.96	0.90	0.91	1.02	0.91	0.96	0.83	0.78	0.80
Összes C6	2.78	2.94	2.84	2.79	2.94	2.85	2.76	2.92	2.81
Összes C7	0.79	0.78	0.78	0.79	0.74	0.78	0.76	0.68	0.71
Benzol	1.34	1.49	1.36	1.34	1.51	1.36	1.33	1.23	1.30
Toluol	0.22	0.29	0.25	0.22	0.27	0.25	0.22	0.29	0.25

10. ábra: A metán hozam változása az aktiválási energia változásának függvényében a $C_2H_4 + CH_3^* = C_2H_3^* + CH_4$ reakció esetében



11. ábra: A metán hozam változása a frekvencia-faktor változásának függvényében a $C_2H_4 + CH_3^* = C_2H_3^* + CH_4$ reakció esetében



II.7. A szekunder reakciók vizsgálata

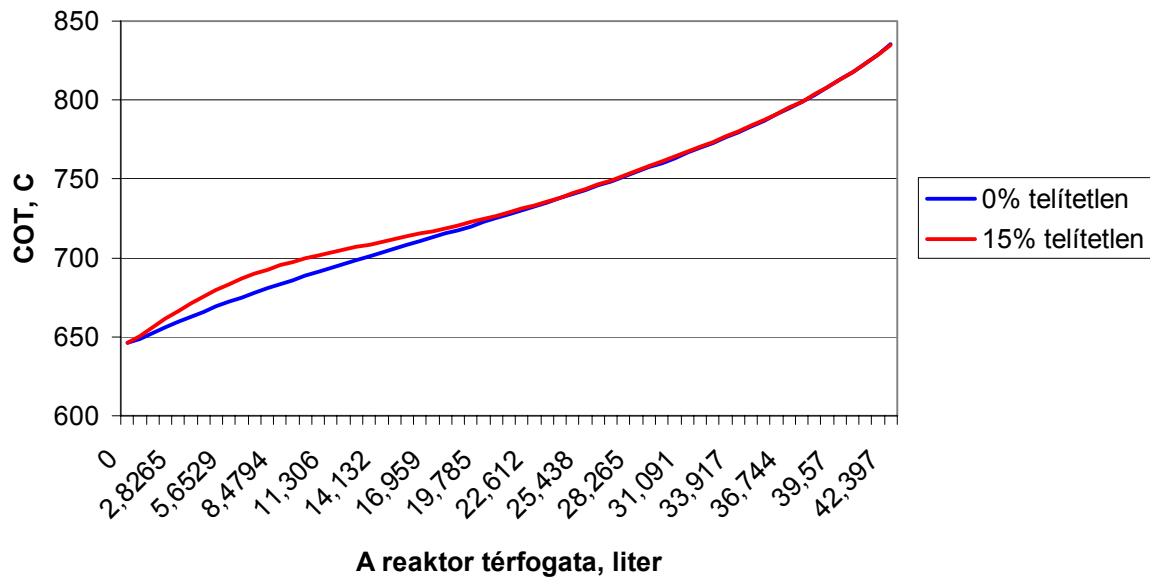
II.7.1. A kokszt képződése

A recirkuláltatott gázelegyek re-pirolízise során azért van kiemelt jelentősége a szekunder reakciók vizsgálatának, mert az alapanyag jelentős mennyiségben tartalmaz telítetlen vegyületeket, melyek a koksztképződés szempontjából kiindulási anyagoknak (prekursoroknak) számítanak. Ezek az olefinok a reaktorban a hasonló szénatom-számú telített szénhidrogénektől eltérő viselkedést mutatnak és ezektől eltérő utat járnak be. Másképpen fogalmazva ez egyrészt azt jelenti, hogy mivel egy telítetlen kötést tartalmazó gyök β -töréséhez a szénatom-számtól függően 6-10 kcal/mól energiával kevesebbre van szükség, mint egy telített gyök esetében, a reaktorban, ill. annak hossza mentén hamarabb eléri a koksztképződési fázist, mint amikor egy telített molekulából indul a láncreakció. Másrészt, a törés során olyan telítetlen gyökök és/vagy molekulák keletkeznek, amelyek ugyancsak előbb érhetik el ezt a nem kívánt fázist. Fentiekből kiindulva logikusan következik, hogy a reaktor (kemence) hőmérséklet-profiljának eltérőnek kell lennie, ha az alapanyag telítetlen vegyületeket is tartalmaz. Ennek igazolására két különböző összetételű alapanyag bontására végeztem el a szimulációt, és hasonlítottam össze a reaktor hőmérséklet-profilját. Az egyik alapanyag mentes volt a telítetlenektől, a másik 15%-ban tartalmazta azokat. Az összehasonlítás eredménye a 12. ábrán látható.

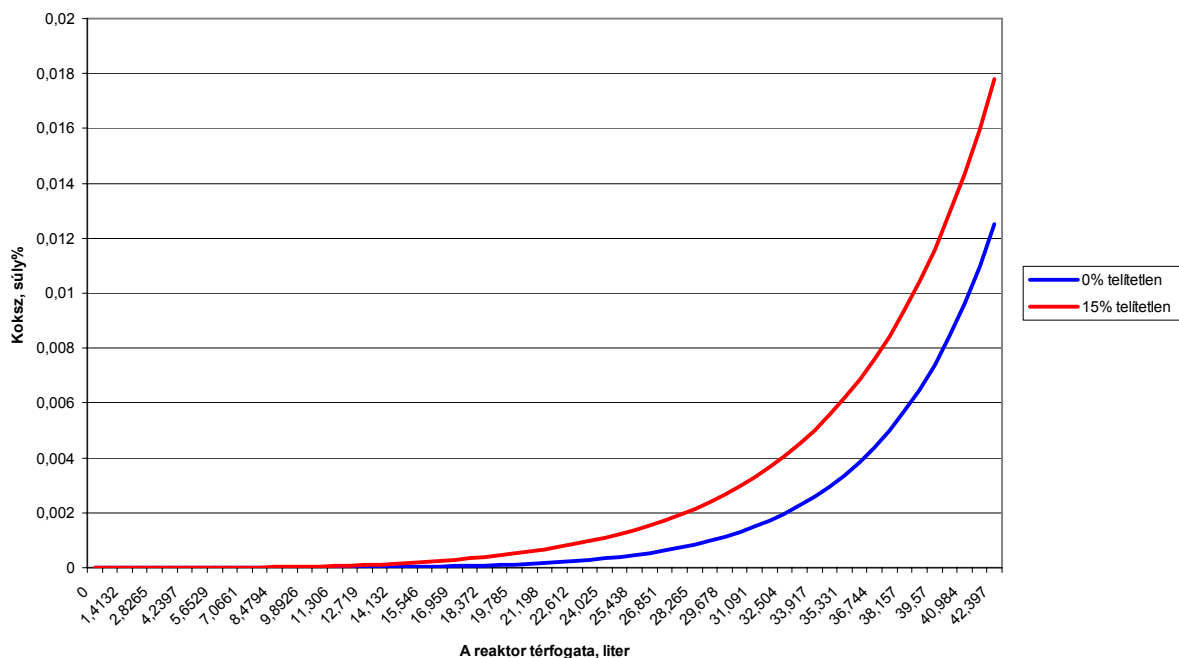
Az ábrán jól látható, hogy a két hőfokprofil a reaktorcső első harmadában tér el jelentősen. Ez azt jelenti, hogy a kemence ugyanolyan szerkezetű fűtése mellett az első harmad hőmérséklete magasabb lesz, ha az alapanyag jelentős mennyiségű telítetlent tartalmaz. A magasabb hőmérséklet pedig – a reaktornak ebben a zónájában – elsősorban a lánccindító reakciók sebességét fogja növelni.

A következő lépésben azt vizsgáltam, hogyan alakul a koksztképződés mértéke a reaktor hossza mentén a két különböző összetételű alapanyag esetében. Az összehasonlítás eredményét a 13. ábra mutatja.

12. ábra: A kemence hőmérséklet-profilja két különböző összetételű alapanyag esetében



13. ábra: A kokszképződés alakulása a reaktor hossza mentén két különböző összetételű alapanyag esetében



Az ábrán jól látható, hogy – bár a kokszképződés trendje a két esetet tekintve szinte ugyanaz – a 15% telítetlent tartalmazó alapanyag esetében az sokkal hamarabb beindul és a kilépésnél közel egyharmaddal nagyobb mennyiséget ér el.

Ennek a jelenségnek a termékhozamokra, valamint a kemence futamidejére gyakorolt hatását a III. fejezetben fogom részletesen elemezni.

II.7.2. A szénmonoxid és a széndioxid képződése

A szénmonoxid képződése az egyik legkárosabb szekunder reakció, melynek jelentőségét a fentiekben már leírtam. A metán, a vízgőz és a lerakódott szén (koks) jelenlétében számos reakció lejátszódik, melyeket az alábbi néhány reakcióban lehet összefoglalni:

- a.) $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
- b.) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
- c.) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
- d.) $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$

A négy reakció közül azonban – a pirolízis körülményeit figyelembe véve – csak az első kettőt kell számításba venni. A c.) reakció szabad entalpiája ugyanis az adott hőmérsékleten a nulla közelében van, így az egyensúlyi állandó egységnyi értéket kap, ami – figyelembe véve a hidrogén koncentrációját is – a CO_2 képződést gyakorlatilag visszaszorítja (a labor is csak ppm nagyságrendben mutatja ki). A d.) reakció valószínűsége, ill. az egyensúly jobbra tolódásának lehetősége ennél nagyobb (a szabad entalpia értéke a reakció hőmérsékletén -110 kJ/mól körül van), de a keletkező szén mennyiségét nem lehet mérni, a hidrogén pedig más reakciók termékeként sokkal nagyobb mennyiségben keletkezik. Emiatt a stacioner állapothoz tartozó egyensúlyi koncentrációkat nem lehet pontosan kiszámítani – így ez utóbbi reakciót is figyelmen kívül lehet (kell) hagyni. Az előbbiekhöz hozzá kell tenni, hogy a metánhoz képest jelentős feleslegben lévő vízgőz az első három reakciót a termékek irányába tolja, míg a negyedikre – igaz, közvetett módon – ellenkező irányban hat. Az első két mellékreakció esetében viszont meg kellett találnom a vonatkozó kinetikai paraméterek értékeit. A feladatot nehezítette, hogy itt a hasonlósági szabályok alkalmazására nem volt lehetőség. A kinetikai paraméterek meghatározásánál az a.) és b.) reakciókat teljesen más módon kellett kezelni, ami a laboratóriumi mérések viszonylag nagy eltérései miatt bonyolult feladatot jelentett. Ugyanis a laboratóriumi mérések – melyekhez a kinetikai paraméter-értékeket a termékhozamok esetében igazítottam – legfeljebb támpontot jelentenek a keresett érték meghatározásánál. A mérési eredmények $0,3$ - $1,1\%$ között „szórnak” a kemencecsövek állapotának és az adagolt DMDS mennyiségének függvényében. A modellnek azonban – a metán-vízgőz reakcióval együtt – az átlagosan mért $0,5\%$ körüli értéket kell produkálnia. Ez azt is jelenti, hogy az a.) reakció kinetikai paramétereinek beállításánál a b.) reakció CO hozamát is figyelembe kell venni. A b.) reakció kinetikai paramétereinek meghatározásánál először kiszámítottam a CO egyensúlyi koncentrációját – amit az ebből a reakcióból származó maximális CO koncentrációként vettem figyelembe – a reakció körülményeinek és a másik három komponens koncentrációjának ismeretében. Az egyensúlyi állandó kiszámításánál a kemence kilépő hőmérsékletét (1108 K), a kilépő nyomást (160 kPa) és a reakció szabad entalpiájának változását ($\Delta G^0 = -54240$ J/mól) vettem figyelembe. Az elvégzett számítás alapján a CO teljes reakcióelegyhez viszonyított egyensúlyi koncentrációja a b.) reakcióban $0,27$ m/m%. Ez azt jelenti, hogy az a.) reakció aktiválásánál $0,27\%$ fölötti CO koncentrációt kell alapul venni. Ezt követően, a b.) reakcióban is az A és E paraméterek meghatározásához a CO koncentrációjának változását követtem a kinetikai paraméterek változtatásának függvényében. A fentiekből következik, hogy az adott reakciók kinetikai paraméterei meghatározásának ez a módja csak a vizsgált rendszer esetében ad megbízható eredményeket – más rendszerekre az elv igen, de az érték nem adoptálható.

II.8. Az elkészített reakcióháló a kinetikai paraméterekkel

A rendelkezésre álló kinetikai adatok összevetése, ellenőrzése után készült el a 11. táblázatban látható reakcióháló végleges formája, amelynek alapján épült fel a modell un. második generációja.

11. táblázat: Az elkészített reakcióháló a kinetikai paraméterekkel

Ssz.	Reakció	A ** Adoptált	A illesztett	E ** Adoptált	E illesztett
1.	$C_2H_6 = 2CH_3^*$	$4,0 \times 10^{16}$	$4,0 \times 10^{16}$	87,5	87,5
2.	$C_3H_8 = C_2H_5^* + CH_3^*$	$3,0 \times 10^{16}$	$2,2 \times 10^{16}$	84,5	84,5
3.	$n-C_4H_{10} = 2C_2H_5^*$	$2,0 \times 10^{16}$	$2,5 \times 10^{16}$	82,1	82,4
4.	$n-C_4H_{10} = 1-C_3H_7^* + CH_3^*$	$4,0 \times 10^{16}$	$3,8 \times 10^{16}$	82,0	82,0
5.	$i-C_4H_{10} = 2-C_3H_7^* + CH_3^*$	$2,0 \times 10^{15}$	$2,0 \times 10^{15}$	84,0	84,0
6.	$2C_2H_4 = C_2H_3^* + C_2H_5^*$	$9,0 \times 10^{13}$	$8,5 \times 10^{13}$	64,0	64,3
7.	$C_3H_6 = C_2H_3^* + CH_3^*$	$8,0 \times 10^{17}$	$8,0 \times 10^{17}$	90,0	88,9
8.	$C_3H_6 = C_3H_5^* + H^*$	$3,5 \times 10^{16}$	$3,5 \times 10^{16}$	86,0	86,0
9.	$2C_3H_6 = 1-C_3H_7^* + C_3H_5^*$	$3,5 \times 10^{11}$	$3,5 \times 10^{11}$	51,0	51,0
10.	$1-C_4H_8 = C_3H_5^* + CH_3^*$	$8,0 \times 10^{16}$	$8,0 \times 10^{16}$	74,0	74,0
11.	$2-C_4H_8 = C_3H_5^* + CH_3^*$	$2,0 \times 10^{16}$	$2,0 \times 10^{16}$	75,0	74,2
12.	$C_2H_4 + H^* = C_2H_3^* + H_2$	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$	4,0	4,0
13.	$C_2H_6 + H^* = C_2H_5^* + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7	9,7
14.	$C_3H_6 + H^* = C_3H_5^* + H_2$	$2,5 \times 10^9$	$2,5 \times 10^9$	1,1	1,1
15.	$C_3H_8 + H^* = 1-C_3H_7^* + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$	9,7	9,7
16.	$C_3H_8 + H^* = 2-C_3H_7^* + H_2$	$9,0 \times 10^{10}$	$9,0 \times 10^{10}$	8,3	8,3
17.	$1-C_4H_8 + H^* = C_4H_7^* + H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{10}$	3,9	3,9
18.	$2-C_4H_8 + H^* = C_4H_7^* + H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{10}$	5,8	5,8
19.	$i-C_4H_8 + H^* = Me-allyl + H_2$	$3,0 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^{10}$	3,8	3,8
20.	$n-C_4H_{10} + H^* = 1-C_4H_9^* + H_2$	$1,5 \times 10^{11}$	$1,5 \times 10^{11}$	9,3	8,9
21.	$n-C_4H_{10} + H^* = 2-C_4H_9^* + H_2$	$9,0 \times 10^{10}$	$9,0 \times 10^{10}$	8,1	7,4
22.	$i-C_4H_{10} + H^* = i-C_4H_9^* + H_2$	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$	8,4	8,4
23.	$C_2H_4 + CH_3^* = C_2H_3^* + CH_4$	$1,0 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$	13,0	11,8
24.	$C_2H_6 + CH_3^* = C_2H_5^* + CH_4$	$3,8 \times 10^{11}$	$3,8 \times 10^{11}$	16,5	16,5
25.	$C_3H_6 + CH_3^* = C_3H_5^* + CH_4$	$2,0 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$	12,2	11,0
26.	$C_3H_8 + CH_3^* = 1-C_3H_7^* + CH_4$	$3,4 \times 10^{10}$	$3,4 \times 10^{10}$	11,5	11,5
27.	$C_3H_8 + CH_3^* = 2-C_3H_7^* + CH_4$	$4,0 \times 10^9$	$4,0 \times 10^9$	10,1	10,1
28.	$1-C_4H_8 + CH_3^* = C_4H_7^* + CH_4$	$1,0 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	7,3	6,3
29.	$2-C_4H_8 + CH_3^* = C_4H_7^* + CH_4$	$1,0 \times 10^9$	$4,0 \times 10^9$	6,2	5,1
30.	$i-C_4H_8 + CH_3^* = Me-allyl + CH_4$	$3,0 \times 10^8$	$3,0 \times 10^8$	6,3	5,2
31.	$n-C_4H_{10} + CH_3^* = 1-C_4H_9^* + CH_4$	$3,5 \times 10^{10}$	$3,5 \times 10^{10}$	11,6	11,2
32.	$n-C_4H_{10} + CH_3^* = 2-C_4H_9^* + CH_4$	$3,5 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$	9,5	10,9
33.	$i-C_4H_{10} + CH_3^* = i-C_4H_9^* + CH_4$	$9,5 \times 10^9$	$9,5 \times 10^9$	9,0	9,0
34.	$C_3H_6 + C_2H_3^* = C_3H_5^* + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	$3,0 \times 10^9$	14,5	13,5
35.	$C_3H_8 + C_2H_3^* = 1-C_3H_7^* + C_2H_4$	$3,0 \times 10^9$	$3,0 \times 10^9$	18,8	18,4
36.	$C_3H_8 + C_2H_3^* = 2-C_3H_7^* + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	16,2	16,1
37.	$i-C_4H_8 + C_2H_3^* = Me-allyl + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	13,6	13,8
38.	$n-C_4H_{10} + C_2H_3^* = 1-C_4H_9^* + C_2H_4$	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	18,0	17,3

39.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_3^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_4$	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$	16,8	16,6
40.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_3^* = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_4$	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	16,8	16,7
41.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^* = \text{CH}_3^* + \text{C}_3\text{H}_6$	$3,0 \times 10^9$	$2,8 \times 10^9$	19,0	20,0
42.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5^* = \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{C}_2\text{H}_6$	$1,0 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	9,2	9,2
43.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5^* = 1\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{C}_2\text{H}_6$	$1,2 \times 10^9$	$1,4 \times 10^9$	12,6	12,5
44.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5^* = 2\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{C}_2\text{H}_6$	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$	10,4	10,4
45.	$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5^* = \text{C}_4\text{H}_7^* + \text{C}_2\text{H}_6$	$2,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	8,3	8,3
46.	$i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5^* = \text{Me-allyl} + \text{C}_2\text{H}_6$	$6,0 \times 10^7$	$6,0 \times 10^8$	8,3	8,3
47.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5^* = 1\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_6$	$2,0 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$	12,8	12,6
48.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_6$	$4,5 \times 10^8$	$4,5 \times 10^8$	10,6	10,4
49.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5^* = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_6$	$1,5 \times 10^9$	$1,5 \times 10^9$	10,4	10,4
50.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_5^* = 1\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{C}_3\text{H}_6$	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	18,5	18,8
51.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_5^* = 2\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{C}_3\text{H}_6$	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$	16,2	16,2
52.	$i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_5^* = \text{Me-allyl} + \text{C}_3\text{H}_6$	$2,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	13,8	13,5
53.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_5^* = 1\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_3\text{H}_6$	$4,0 \times 10^8$	$4,0 \times 10^8$	18,8	18,8
54.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_5^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_3\text{H}_6$	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$	16,8	16,8
55.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_5^* = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_3\text{H}_6$	$1,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	21,0	19,0
56.	$\text{C}_3\text{H}_6 + 1\text{-C}_3\text{H}_7^* = \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{C}_3\text{H}_8$	$1,0 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	9,2	9,2
57.	$\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{-C}_3\text{H}_7^* = \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{C}_3\text{H}_8$	$1,0 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	10,2	10,4
58.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 1\text{-C}_3\text{H}_7^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_3\text{H}_8$	$2,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	10,4	10,4
59.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 2\text{-C}_3\text{H}_7^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_3\text{H}_8$	$2,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	11,7	11,6
60.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 2\text{-C}_3\text{H}_7^* = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_3\text{H}_8$	$1,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	13,4	14,4
61.	$\text{C}_2\text{H}_3^* = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}^*$	$2,0 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$	31,5	30,5
62.	$\text{C}_2\text{H}_5^* = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^*$	$3,2 \times 10^{13}$	$3,4 \times 10^{13}$	40,0	39,7
63.	$\text{C}_3\text{H}_5^* = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3^*$	$3,0 \times 10^{10}$	$3,4 \times 10^{10}$	36,2	36,5
64.	$1\text{-C}_3\text{H}_7^* = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3^*$	$4,0 \times 10^{13}$	$4,0 \times 10^{13}$	32,6	32,4
65.	$1\text{-C}_3\text{H}_7^* = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}^*$	$2,0 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{13}$	38,4	38,5
66.	$2\text{-C}_3\text{H}_7^* = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}^*$	$2,0 \times 10^{13}$	$2,0 \times 10^{13}$	38,7	38,6
67.	$\text{C}_4\text{H}_7^* = \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}^*$	$1,2 \times 10^{14}$	$1,2 \times 10^{14}$	49,5	49,3
68.	$\text{C}_4\text{H}_7^* = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^*$	$1,0 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{11}$	37,0	37,3
69.	$\text{Me-allyl} = \text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3^*$	$1,0 \times 10^{13}$	$1,2 \times 10^{13}$	32,6	34,2
70.	$\text{Me-allyl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^*$	$1,0 \times 10^{12}$	$1,2 \times 10^{12}$	28,0	29,8
71.	$1\text{-C}_4\text{H}_9^* = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$1,6 \times 10^{12}$	$1,6 \times 10^{12}$	28,0	28,0
72.	$1\text{-C}_4\text{H}_9^* = 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^*$	$1,0 \times 10^{13}$	$1,6 \times 10^{12}$	36,6	36,6
73.	$2\text{-C}_4\text{H}_9^* = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3^*$	$2,5 \times 10^{13}$	$2,5 \times 10^{13}$	32,0	31,9
74.	$2\text{-C}_4\text{H}_9^* = 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^*$	$2,0 \times 10^{13}$	$2,2 \times 10^{13}$	39,8	38,0
75.	$i\text{-C}_4\text{H}_9^* = i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^*$	$3,3 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{14}$	36,0	38,0
76.	$i\text{-C}_4\text{H}_9^* = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3^*$	$8,0 \times 10^{13}$	$8,0 \times 10^{13}$	35,0	35,2
77.	$i\text{-C}_4\text{H}_9^* = 2\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^*$	$4,0 \times 10^{13}$	$4,0 \times 10^{13}$	36,6	38,6
78.	$\text{C}_5\text{H}_{11}^* = \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}^*$	$5,0 \times 10^{13}$	$5,0 \times 10^{13}$	36,6	36,8
79.	$\text{C}_5\text{H}_{11}^* = 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3^*$	$3,2 \times 10^{13}$	$3,2 \times 10^{13}$	33,5	31,5
80.	$\text{C}_5\text{H}_{11}^* = \text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$4,0 \times 10^{12}$	$4,0 \times 10^{12}$	28,5	28,7
81.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}^* = \text{C}_2\text{H}_3^*$	$4,0 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3	1,4
82.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^* = \text{C}_2\text{H}_5^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,4 \times 10^{10}$	1,5	1,5
83.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}^* = \text{C}_3\text{H}_5^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{10}$	1,5	1,5
84.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}^* = 1\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{10}$	3,0	2,9
85.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}^* = 2\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{10}$	3,0	2,8
86.	$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}^* = \text{C}_4\text{H}_7^*$	$4,0 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^{10}$	1,3	1,3

87.	$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	1,2	1,2
88.	$2\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$6,3 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$	1,2	1,2
89.	$i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^* = i\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{10}$	1,2	1,2
90.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3^* = 1\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$2,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	8,0	7,9
91.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3^* = \text{Me-allyl}$	$1,5 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	7,2	7,4
92.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$3,2 \times 10^8$	$3,2 \times 10^8$	7,4	7,5
93.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3^* = i\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$3,2 \times 10^8$	$3,2 \times 10^8$	9,0	9,1
94.	$i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3^* = \text{C}_5\text{H}_{11}^*$	$1,0 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$	7,0	7,2
95.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^* = \text{C}_4\text{H}_7^*$	$5,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^8$	7,0	7,0
96.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^* = 1\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$1,5 \times 10^7$	$1,0 \times 10^8$	7,5	7,6
97.	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5^* = \text{C}_5\text{H}_{11}^*$	$1,3 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	7,5	7,5
98.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_3\text{H}_7^* = \text{C}_5\text{H}_{11}^*$	$2,0 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$	7,5	7,4
99.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{-C}_3\text{H}_7^* = \text{C}_5\text{H}_{11}^*$	$1,3 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	7,0	6,9
100.	$1\text{-C}_4\text{H}_9^* = 2\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$5,0 \times 10^{14}$	$5,2 \times 10^{14}$	41,0	41,0
101.	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} = 1\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$1,0 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{13}$	78	77,8
102.	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} = 1\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{CH}_3^*$	$8,0 \times 10^{13}$	$3,5 \times 10^{13}$	79	78,2
103.	$1\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{H}^* = \text{C}_5\text{H}_{11}^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{10}$	1,4	1,6
104.	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} = 2\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$3,0 \times 10^{16}$	$3,2 \times 10^{16}$	74	75,2
105.	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{CH}_3^*$	$3,0 \times 10^{16}$	$3,2 \times 10^{16}$	76	75,8
106.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3^* = 1\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{CH}_4$	$1,5 \times 10^9$	$2,2 \times 10^9$	11,5	11,5
107.	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 2\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$8,0 \times 10^{15}$	$8,2 \times 10^{15}$	76	74,2
108.	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 1\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$9,0 \times 10^{15}$	$8,5 \times 10^{15}$	75	74,8
109.	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3^* = 2\text{-C}_3\text{H}_7^* + \text{CH}_4$	$3,0 \times 10^9$	$4,2 \times 10^9$	10,5	10,1
110.	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 1\text{-C}_5\text{H}_{11}^* + \text{CH}_3^*$	$2,0 \times 10^{16}$	$9,0 \times 10^{15}$	75	75,2
111.	$1\text{-C}_6\text{H}_{13}^* = \text{C}_3\text{H}_6 + 1\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$2,0 \times 10^{12}$	$8,5 \times 10^{12}$	32	31,2
112.	$1\text{-C}_6\text{H}_{13}^* = 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$1,5 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{13}$	28,8	28,5
113.	$1\text{-C}_6\text{H}_{13}^* = 1\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{CH}_3^*$	$2,5 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{13}$	30	29,5
114.	$1\text{-C}_6\text{H}_{13}^* = \text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_4\text{H}_9^*$	$3,0 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{13}$	31	30,5
115.	$1\text{-C}_6\text{H}_{13}^* = 1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H}^*$	$7,0 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{13}$	32	30,8
116.	$2\text{M-pentane} = 1\text{-C}_3\text{H}_7^* + 2\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$7,0 \times 10^{12}$	$7,2 \times 10^{12}$	74	74,8
117.	$2\text{M-pentane} = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$8,5 \times 10^{12}$	$8,5 \times 10^{12}$	75	75,2
118.	$2\text{M-pentane} = i\text{-C}_5\text{H}_{11}^* + \text{CH}_3^*$	$1,0 \times 10^{13}$	$8,5 \times 10^{12}$	75,5	75,3
119.	$\text{H}^* + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{H}_2$	$2,5 \times 10^9$	$2,5 \times 10^9$	1,1	1,2
120.	$3\text{M-pentane} = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$5,0 \times 10^{13}$	$5,0 \times 10^{13}$	75	75,1
121.	$3\text{M-pentane} = i\text{-C}_5\text{H}_{11}^* + \text{CH}_3^*$	$7,0 \times 10^{13}$	$5,0 \times 10^{13}$	75	75,3
122.	$\text{H}^* + 1\text{-C}_4\text{H}_8 = \text{C}_4\text{H}_7^* + \text{H}_2$	$5,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{10}$	4,0	3,9
123.	$2,2\text{-diM-butane} = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$9,0 \times 10^{13}$	$9,0 \times 10^{13}$	75	75,4
124.	$2,2\text{-diM-butane} = i\text{-C}_5\text{H}_{11}^* + \text{CH}_3^*$	$2,0 \times 10^{14}$	$9,0 \times 10^{13}$	76	75,8
125.	$\text{H}^* + 2\text{-C}_4\text{H}_8 = \text{C}_4\text{H}_7^* + \text{H}_2$	$5,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{13}$	3,9	3,8
126.	$2,3\text{-diM-butane} = 2\text{-C}_3\text{H}_7^*$	$6,0 \times 10^{13}$	$6,0 \times 10^{13}$	74	74,2
127.	$2,3\text{-diM-butane} = i\text{-C}_5\text{H}_{11}^* + \text{CH}_3^*$	$3,0 \times 10^{14}$	$6,0 \times 10^{13}$	75	74,9
128.	$2\text{M-butene-1} = \text{Me-allyl} + \text{CH}_3^*$	$9,0 \times 10^{14}$	$8,0 \times 10^{14}$	72	72,4
129.	$2,2\text{-diM-propane} = i\text{-C}_4\text{H}_9^* + \text{CH}_3^*$	$2,0 \times 10^{15}$	$2,2 \times 10^{15}$	78	77,4
130.	$2\text{M-butene-1} = \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$6,0 \times 10^{13}$	$6,5 \times 10^{13}$	70	70,4
131.	$1\text{-C}_5\text{H}_{10} = \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$7,0 \times 10^{15}$	$7,0 \times 10^{15}$	68,5	69,2
132.	$1\text{-C}_5\text{H}_{10} = \text{C}_4\text{H}_7^* + \text{CH}_3^*$	$6,0 \times 10^{15}$	$7,0 \times 10^{15}$	69	69,5
133.	$2\text{-C}_5\text{H}_{10} = \text{C}_3\text{H}_5^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$7,5 \times 10^{14}$	$7,0 \times 10^{14}$	67,5	68,1
134.	$2\text{-C}_5\text{H}_{10} = \text{C}_4\text{H}_7^* + \text{CH}_3^*$	$7,5 \times 10^{14}$	$7,0 \times 10^{14}$	69	69,2

135.	2M-butene-2 = Me-allyl + CH ₃ *	7,0 x 10 ¹⁴	7,0 x 10 ¹⁴	78	78,3
136.	Me-allyl = C ₂ H ₄ + C ₂ H ₃ *	1,0 x 10 ¹²	1,2 x 10 ¹²	28	28,5
137.	1-C ₆ H ₁₂ = C ₃ H ₅ * + 1-C ₃ H ₇ *	4,0 x 10 ¹⁴	4,0 x 10 ¹⁴	67	67,3
138.	1-C ₆ H ₁₂ = C ₄ H ₇ * + C ₂ H ₅ *	4,0 x 10 ¹⁴	4,0 x 10 ¹⁴	68	67,5
139.	C ₄ H ₇ * + C ₂ H ₅ * = 1-C ₆ H ₁₂	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
140.	2-C ₆ H ₁₂ = C ₃ H ₅ * + 1-C ₃ H ₇ *	6,0 x 10 ¹⁴	7,0 x 10 ¹⁴	64	64,4
141.	2-C ₆ H ₁₂ = 1-C ₄ H ₉ * + C ₂ H ₃ *	7,0 x 10 ¹⁴	7,0 x 10 ¹⁴	65	64,8
142.	2-C ₆ H ₁₂ = 2-C ₅ H ₉ * + CH ₃ *	9,0 x 10 ¹⁴	7,0 x 10 ¹⁴	62	64,2
143.	i-C ₄ H ₈ + C ₂ H ₅ * = C ₆ H ₁₃ *	6,0 x 10 ⁷	6,5 x 10 ⁷	7,9	8,1
144.	C ₅ H ₉ * + H* = 1-C ₅ H ₁₀	1,0 x 10 ¹⁰	1,2 x 10 ¹⁰	0	0
145.	1-C ₆ H ₁₂ = 1-C ₄ H ₈ + C ₂ H ₄	7,5 x 10 ¹⁴	7,5 x 10 ¹⁴	65,5	65,2
146.	2-C ₆ H ₁₂ = 2C ₃ H ₆	5,3 x 10 ¹⁴	7,5 x 10 ¹⁴	65	65
147.	C ₃ H ₆ + 1-C ₃ H ₇ * = C ₆ H ₁₃ *	1,1 x 10 ⁷	1,1 x 10 ⁷	11	10,8
148.	2-C ₃ H ₇ * + C ₃ H ₆ = C ₆ H ₁₃ *	1,1 x 10 ⁷	1,1 x 10 ⁷	11	10,2
149.	1-C ₅ H ₁₀ = C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	3,0 x 10 ¹²	3,6 x 10 ¹²	37,5	38,2
150.	C ₅ H ₉ * + CH ₃ * = 1-C ₆ H ₁₂	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
151.	C ₅ H ₉ * + C ₂ H ₃ * = C ₇ H ₁₂	6,2 x 10 ¹⁰	7,0 x 10 ¹⁰	0	0
152.	C ₅ H ₉ * + C ₂ H ₅ * = 1-C ₇ H ₁₄	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
153.	C ₅ H ₉ * + C ₃ H ₅ * = C ₈ H ₁₄	1,3 x 10 ¹²	1,5 x 10 ¹²	0	0
154.	i-C ₅ H ₁₁ * + H* = i-C ₅ H ₁₂	1,0 x 10 ¹⁰	1,2 x 10 ¹⁰	0	0
155.	i-C ₅ H ₁₁ * = 2-C ₅ H ₁₀ + H*	3,0 x 10 ¹³	3,5 x 10 ¹³	35	35,8
156.	C ₅ H ₉ * = C ₂ H ₄ + C ₃ H ₅ *	4,0 x 10 ¹⁰	4,5 x 10 ¹⁰	74	72,7
157.	C ₅ H ₉ * = C ₃ H ₆ + C ₂ H ₃ *	1,2 x 10 ¹⁰	4,5 x 10 ¹⁰	75	73,1
158.	C ₅ H ₉ * = C ₄ H ₆ + CH ₃ *	1,0 x 10 ¹⁰	4,5 x 10 ¹⁰	73	73,4
159.	C ₅ H ₉ * = C ₅ H ₈ + H*	8,0 x 10 ¹⁰	4,5 x 10 ¹⁰	73	74,2
160.	i-C ₅ H ₁₁ * = C ₃ H ₆ + C ₂ H ₅ *	2,0 x 10 ¹⁴	7,5 x 10 ¹⁴	80	79,4
161.	i-C ₅ H ₁₁ * = 2-C ₄ H ₈ + CH ₃ *	8,0 x 10 ¹⁴	7,5 x 10 ¹⁴	81	80,2
162.	Ciklopentén = C ₃ H ₅ * + C ₂ H ₃ *	6,0 x 10 ¹²	6,2 x 10 ¹²	79	78,8
163.	Ciklopentán = C ₅ H ₉ * + H*	2,0 x 10 ¹⁵	3,0 x 10 ¹⁵	85	83,8
164.	C ₂ H ₃ * + H* = C ₂ H ₄	2,0 x 10 ¹⁰	2,0 x 10 ¹⁰	0	0
165.	C ₂ H ₅ * + H* = C ₂ H ₆	4,0 x 10 ¹⁰	4,0 x 10 ¹⁰	0	0
166.	C ₃ H ₅ * + H* = C ₃ H ₆	2,0 x 10 ¹⁰	2,2 x 10 ¹⁰	0	0
167.	1-C ₃ H ₇ * + H* = C ₃ H ₈	1,0 x 10 ¹¹	1,0 x 10 ¹¹	0	0
168.	2-C ₃ H ₇ * + H* = C ₃ H ₈	1,0 x 10 ¹¹	1,0 x 10 ¹¹	0	0
169.	C ₄ H ₇ * + H* = 1-C ₄ H ₈	1,6 x 10 ¹⁰	1,5 x 10 ¹⁰	0	0
170.	Me-allyl + H* = i-C ₄ H ₈	1,0 x 10 ⁹	1,2 x 10 ⁹	0	0
171.	1-C ₄ H ₉ * + H* = n-C ₄ H ₁₀	1,0 x 10 ⁹	1,0 x 10 ⁹	0	0
172.	2-C ₄ H ₉ * + H* = n-C ₄ H ₁₀	1,0 x 10 ⁹	1,0 x 10 ⁹	0	0
173.	i-C ₄ H ₉ * + H* = i-C ₄ H ₁₀	2,0 x 10 ¹³	2,2 x 10 ¹³	0	0
174.	C ₅ H ₁₁ * + H* = C ₅ H ₁₂	1,0 x 10 ¹⁰	1,0 x 10 ¹⁰	0	0
175.	CH ₃ * + CH ₃ * = C ₂ H ₆	1,3 x 10 ¹¹	1,5 x 10 ¹¹	0	0
176.	C ₂ H ₅ * + CH ₃ * = C ₃ H ₈	3,2 x 10 ¹⁰	3,2 x 10 ¹⁰	0	0
177.	C ₃ H ₅ * + CH ₃ * = 1-C ₄ H ₈	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
178.	1-C ₃ H ₇ * + CH ₃ * = n-C ₄ H ₁₀	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
179.	2-C ₃ H ₇ * + CH ₃ * = n-C ₄ H ₁₀	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
180.	C ₄ H ₇ * + CH ₃ * = C ₅ * pentene-1	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
181.	Me-allyl + CH ₃ * = C ₅ * i-pentén	3,2 x 10 ⁹	3,2 x 10 ⁹	0	0
182.	C ₂ H ₃ * + C ₂ H ₃ * = C ₄ H ₆	7,5 x 10 ⁹	7,5 x 10 ⁹	0	0

183.	$C_4H_7^* + C_2H_3^* = C_5^+$ hexadién	$1,3 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{10}$	0	0
184.	$C_2H_5^* + C_2H_5^* = n-C_4H_{10}$	$4,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^7$	0	0
185.	$C_2H_5^* + C_2H_5^* = C_2H_4 + C_2H_6$	$5,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{10}$	0	0
186.	$C_3H_5^* + C_2H_5^* = C_5^+$ pentene-1	$3,2 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$	0	0
187.	$1-C_3H_7^* + C_2H_5^* = C_5^+$ n-pentán	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$	0	0
188.	$2-C_3H_7^* + C_2H_5^* = C_5^+$ i-pentán	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$	0	0
189.	$C_4H_7^* + C_2H_5^* = C_5^+$ hexene-1	$3,2 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$	0	0
190.	$C_3H_5^* + C_3H_5^* = C_5^+$ hexadién	$3,2 \times 10^{11}$	$3,2 \times 10^{11}$	0	0
191.	$C_4H_7^* + C_3H_5^* = C_5^+$ heptadién	$8,3 \times 10^9$	$8,5 \times 10^9$	0	0
192.	$Me\text{-}allyl + C_3H_5^* = C_5^+$ heptadién	$9,3 \times 10^9$	$9,5 \times 10^9$	0	0
193.	$C_4H_7^* + C_4H_7^* = C_5^+$ oktadién	$3,2 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$	0	0
194.	$C_2H_2 = 2C + H_2$	$5,0 \times 10^{13}$	$5,0 \times 10^{13}$	60	57,9
195.	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	$9,2 \times 10^8$	$9,5 \times 10^8$	35	32,8
196.	$C_2H_4 + C_4H_6 = C_6H_{10}$	$1,1 \times 10^6$	$1,5 \times 10^7$	95	96,1
197.	$1-C_6H_{12} + H^* = C_6H_{13}^*$	$5,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$	2,5	2,8
198.	$2-C_5H_{10} + H^* = i-C_5H_9^* + H_2$	$4,0 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^{10}$	3,5	3,3
199.	$2-C_5H_{10} + H^* = i-C_5H_{11}^*$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{10}$	1,5	1,4
200.	$C_6H_{10} = aC_6H_6 + 2H_2$	$2,0 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{10}$	45	45,4
201.	$C_7H_{12} = aC_7H_8 + 2H_2$	$5,0 \times 10^{10}$	$5,1 \times 10^{10}$	50	50,7
202.	$C_8H_{14} = aC_6H_6 + C_2H_4 + 2H_2$	$3,0 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^{10}$	45	45,1
203.	$C_5H_9^* + H^* = 1-C_5H_{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	0	0
204.	$C_6H_{10} = 2 C_3H_5^*$	$5,0 \times 10^{11}$	$5,0 \times 10^{11}$	56	55,7
205.	$C_6H_{10} = C_2H_3^* + C_4H_7^*$	$5,0 \times 10^{11}$	$5,0 \times 10^{11}$	45	44,2
206.	$C_7H_{12} = C_3H_5^* + C_4H_7^*$	$3,2 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$	78	77,2
207.	$C_7H_{12} = C_2H_3^* + C_5H_9^*$	$7,0 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$	78	77,8
208.	$C_8H_{14} = 2 C_4H_7^*$	$2,0 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{14}$	74	73,6
209.	$i-C_5H_9^* = C_3H_4 + C_2H_5^*$	$4,5 \times 10^{13}$	$4,5 \times 10^{13}$	82	80,6
210.	$C_4H_7^* + C_2H_3^* = C_2H_4 + C_4H_6$	$1,3 \times 10^{15}$	$1,5 \times 10^{15}$	20	20,8
211.	$C_4H_6 + H_2 = 1-C_4H_8$	$3,2 \times 10^9$	$3,2 \times 10^9$	24	24
212.	$C_2H_4 + 1-C_4H_9^* = C_6H_{13}^*$	$1,5 \times 10^{11}$	$1,5 \times 10^{11}$	7,0	6,4
213.	$C_2H_4 + 2-C_4H_9^* = C_6H_{13}^*$	$1,5 \times 10^{11}$	$1,5 \times 10^{11}$	7,0	8,2
214.	$C + H_2O = CO + H_2$	$1,5 \times 10^{15}$	$1,2 \times 10^{15}$	59,8	59,8
215.	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	$2,0 \times 10^{13}$	$2,0 \times 10^{13}$	65	65
216.	$i-C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$	$7,0 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{14}$	76	76,3
217.	$2M\text{-}butene-2 = C_2H_4 + C_3H_6$	$3,0 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$	72	71,4
218.	$i-C_5H_{11}^* = C_2H_4 + 1-C_3H_7^*$	$3,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$	82	81,7
219.	$C_6H_{13}^* = CH_3^* + 2-C_5H_{10}$	$3,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$	80	80,4
220.	$C_4H_6 = C_2H_4 + C_2H_2$	$7,0 \times 10^{16}$	$7,2 \times 10^{15}$	68	67,3
221.	$C_6H_{13}^* = C_2H_4 + i-C_4H_9^*$	$4,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$	80	79,7
222.	$C_6H_{13}^* = C_3H_6 + 2-C_3H_7^*$	$2,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$	80	79,5
223.	$1-C_7H_{14} = C_2H_4 + 1-C_5H_{10}$	$6,0 \times 10^{13}$	$5,0 \times 10^{13}$	74	73,6
224.	$1-C_7H_{14} = C_3H_6 + 1-C_4H_8$	$5,0 \times 10^{13}$	$5,0 \times 10^{13}$	72	73,2
225.	$1-C_7H_{14} = C_4H_7^* + 1-C_3H_7^*$	$5,0 \times 10^{14}$	$5,0 \times 10^{13}$	72	72,8
226.	$C_4H_6 + H_2 = 2-C_4H_8$	$3,0 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$	28	29,3
227.	$C_8H_{14} = C_5H_9^* + C_3H_5^*$	$2,0 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$	71	71,2
228.	$C_8H_{14} = C_2H_3^* + C_6H_{11}^*$	$3,0 \times 10^{13}$	$3,5 \times 10^{14}$	70	69,7
229.	$2-C_5H_{10} = C_2H_4 + C_3H_6$	$2,0 \times 10^{12}$	$2,5 \times 10^{12}$	72	71,7
230.	$C_8H_{14} = 2 C_4H_7^*$	$3,0 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^{14}$	68	69,2

231.	$C_6H_{11}^* = C_3H_6 + C_3H_5^*$	$8,0 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{11}$	38	38
232.	$C_6H_{11}^* = C_2H_4 + C_4H_7^*$	$8,0 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{11}$	38	38,3
233.	$C_6H_{11}^* = C_4H_6 + C_2H_5^*$	$7,0 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{11}$	38	38,5
234.	$C_2H_4 \rightarrow \text{koks}$	$k = 0,85^*$		$k = 0,85^*$	
235.	$C_3H_6 \rightarrow \text{koks}$	$k = 1,15^*$		$k = 1,15^*$	
236.	$MAPD \rightarrow \text{koks}$	$k = 2,0^*$		$k = 2,0^*$	
237.	$C_4H_6 \rightarrow \text{koks}$	$k = 1,68^*$		$k = 1,68^*$	
238.	Ciklo-pentén $\rightarrow$ koks	$k = 2,1^*$		$k = 2,1^*$	
239.	Ciklo-pentán $\rightarrow$ koks	$k = 1,1^*$		$k = 1,1^*$	

*A koks képződéshez vezető reakciókhoz a kinetikai paraméterek vonatkozásában nem álltak rendelkezésemre irodalmi adatok (kivéve az acetilén esetében, ami a 194. sz. reakcióban látható), így a publikált sebességi állandókat vettem figyelembe. Ezeket az adatokat a modell illesztése során sem módosítottam.

**Az adoptált kinetikai paraméterek a 6. és a 7. táblázatnál már megjelölt irodalmi forrásokból származnak.

A fenti táblázat tehát azt a kinetikus alapmodellt tartalmazza, amely hozzá van hangolva a gyakorlatban mért termék-hozamokhoz és az általunk kidolgozott módszerrel elért legnagyobb pontossággal tükrözi azokat. Ezen modell alapján végeztem el a III. fejezetben leírt optimalizáló vizsgálatokat.

II.9. A modell készítése folyamatának és működésének összegzése

A fenti fejezetekben leírtakat mintegy összerakva állt össze az a második generációs alapmodell, amit a későbbiekben a különféle üzemállapotok elemzéséhez is használtunk. Hasonló üzemi körülmények között, négy különféle alapanyagra „lefuttatva” a modellt az üzemi labor által mért eredményekhez viszonyítottan a 10. táblázatban már összefoglalt hozam-adatokat produkálta. A táblázatban jeleztem a koks képződés modell által számított mértékét is, bár ez a jelen körülmények között semmilyen direkt méréssel nem ellenőrizhető. Gyakorlati jelentősége azonban rendkívül nagy, hiszen az üzemi paraméterek változásával a koks képződésének trendje követhető, ami igen fontos információ a kemence várható futamidejére vonatkozóan. A minőségellenőrző laboratórium által elvégzett elemzéseken túlmenően természetesen rendelkezésre álltak az üzemben elhelyezett process-kromatográf által mért adatok is; azonban ennek adatai csak összehasonlításként használhatók, mivel egyrészt csak a normál állapotban gáz-halmazállapotú komponensek koncentrációját tudják mérni, másrészt a mérés néhány kulcsfontosságú termékre korlátozódik (etilén, propilén, metán, hidrogén). A folyamat-irányítás gyakorlatában ez a fajta mérés elsősorban a pirolízis szigorúságának követésére szolgál; kvantitatív meghatározásra nem használható. Ez utóbbihoz a labor által vett, ún. „kihozatali-minták” szükségesek, amelyekből mérni lehet a normál állapotban folyadékfázisú komponenseket is.

A mért és az illesztés előtti szimulált hozam-adatok összehasonlításából nagyon jól kivehető a laboratóriumi mérésekben rejlő bizonytalanság és pontatlanság is, aminek oka nem a mérésekben, hanem a mintavételek és a minta-kondicionálás bonyolultságában keresendő. A pontos mintavételhez ugyanis speciális hűtőberendezés és más olyan eszközök is szükségesek, melyek működtetése nem laboratóriumi körülmények között (értsd: az üzem területén) sok hibalehetőséget hordoz magában. Ezeken túlmenően figyelembe kell venni a kemence szinte napról-napra eltérő üzemállapotát, amit csak az olyan modellek tudnak reprodukálni, amelyekbe az ilyen tényezők is be vannak építve. Ennek egyik útja lehet a szekunder reakciók részletesebb tanulmányozása és a modellbe szélesebb körben történő

beépítése, valamint a tüztér pontosabb modellezése. A mért és szimulált adatok közötti eltérések felvethetik a modell további hangolásának és esetleges korrekciójának (igazításának) igényét is, a mérési adatok további ellenőrzése és szűrése mellett. Az ilyen igényeket azonban mindig a gyakorlati hasznosíthatóság szemszögéből kell megfogalmazni. A mérésekkel teljesen megegyező hozam-adatokat ugyanis rendkívül nehéz reprodukálni. Ha abból indulnánk ki, hogy az üzemi és a laboratóriumi mérések 100%-ban pontosak, akkor is meg kellene oldani az átlagolásokkal és egyszerűsítésekkel bevitt hibák kiküszöbölését, eltávolítását.

Az eredmények értékelésénél különbséget kell tenni a modell ún. „hangolása” és igazítása, korrekciója között. Az előbbi azt jelenti, hogy nagy mennyiségű gyakorlati mérési adat birtokában viszonylag nagy pontossággal be tudjuk állítani a kinetikai paraméterek értékeit úgy, hogy akár az alapanyag, akár az üzemi paraméterek változásait – főként a változások irányát – megbízhatóan kövesse. Ezzel kiszűrhetők a mérések pontatlanságában rejlő bizonytalanságok is. Az utóbbi pedig azt, hogy egy kisebb mennyiségű, de többszörösen ellenőrzött adatsor alapján részletesen megvizsgáljuk a fő láncvivő gyökök viselkedését a körülmények változásának függvényében. Ennek az előnye, hogy a vizsgált rendszer kisebb mérete következtében az könnyebben kezelhető és a hibák forrása is szűkebb. Véleményünk szerint mindkettőt el kell végezni és az utóbbival célszerű kezdeni. Ugyanis, az amúgy is sok hibaforrást magában hordozó rendszer komplexitásának csökkentésével érhetjük el annak megbízhatóbb működését, ezáltal a használhatóságát a gyakorlatban.

Megítélésem szerint az elkészített modell megfelel annak a kritériumnak, hogy a gyakorlatban hasznosítani lehessen a különböző üzemállapotok ellenőrzésére, a tendenciák követésére és az elméleti alapanyag-struktúrák vizsgálatára. Ezek részletes elemzését a dolgozat III. fejezete tartalmazza. A dolgozat készítése során alkalmam volt összevetni az általam készített modell hozam-adatait a KBC nevű angol technológiai tanácsadó cég F-SOLVER modelljének eredményeivel. Ez utóbbi esetben a matematikai módszerekkel (nem-lineáris regresszió) nyert, hangolás előtti hozam-adatok a mért eredményekhez képest sokkal nagyobb eltéréseket mutattak, mint az általam készített modell. A cég szakértői is egyetértettek abban, hogy az általuk készített modell még nem végleges; kereskedelmi termékként az ún. „finomhangolást” követően fogják forgalmazni.

A kinetikus alapmodellt más körülmények között is volt alkalmam ellenőrizni: a TVK RT-nél folyó profit-javítási program keretében (amit éppen a fent említett tanácsadó cég közreműködésével végzünk jelenleg is) minden rendelkezésünkre álló eszközzel ellenőriznünk kellett a cég által számított eredményeket. Ennek kapcsán szimuláltam a vizsgált alapanyag krakkolását egy teljesen más típusú (jelenleg benzin bontására használt) kemencében, valamint elvégeztem az etán krakkolásának szimulációját is az erre a célra használt kemencében. A III. fejezetben részletezett eredmények alapján a modell ezekben az esetekben is elfogadható pontossággal reprodukálta a gyakorlati eredményeket. A fentebb felsorolt érvek és eredmények ellenére kétségtelen tény, hogy a modellek készítésénél a matematikai és más módszerek együttes alkalmazása vezethet el a legpontosabb eredmények eléréséhez.

III. A MODELL ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

Az olefinek előállítása során ma már – különösen a fejlettebb országokban - rutinszerűen alkalmazzák a különböző hozam-modelleket, melyeket az utóbbi évtizedben sikeresen kombinálnak különféle tervező, profit-számító és optimalizáló modellekkel. Az alkalmazás sikere az alapanyag-szerkezettől kezdve a modellek fejlesztéséig bezárólag nagyon sok tényezőtől függ. A gáz-halmazállapotú alapanyagok pirolízisére készített modellek a kisebb számú reakcióból álló rendszer könnyebb kezelhetősége folytán nyilván pontosabbak, de alkalmazási területük – különösen Európában – jelentősen korlátozott. A benzin, a gázolaj és a még nehezebb frakciók bontására mechanisztikus, rigurózus hozam-modellt készíteni már jóval bonyolultabb feladat. Ez a megállapítás nemcsak a sokkal bonyolultabb reakciórendszer következtében igaz, hanem azért is, mert a modellek megbízhatóságának ellenőrzéséhez évek, vagy évtizedek mérési adatbázisának létrehozására is szükség van – különösen akkor, ha a modell érvényességi tartományát szélesíteni akarjuk. A TECHNIP SPYRO nevű modelljén kívül tulajdonképpen nem is található a világpiacon olyan modell, ami a gyártók és a terület szakértői, kutatói széles körében is elfogadott lenne.

Az általam készített modell újdonsága és jelentősége abban van, hogy a gyárban, a bontott gázok szétválasztása és visszakeringtetése után kapott elegyek a re-pirolízis során – azok magas telítetlen-tartalma miatt – eltérően viselkednek a szokásos, vagy „tisztá” alapanyagokhoz viszonyítottan. Másrészt, ezeknek az elegyeknek a keverési lehetőségei (akár vásárolt, telítetleneket nem tartalmazó szénhidrogénekkel) számos lehetőséget nyújtanak a folyamat gazdaságosabb üzemeltetésére, vagy az üzemi paraméterek optimális beállítására a rendelkezésre álló alapanyagok függvényében. A dolgozatnak ebben a fejezetében ezeknek a lehetőségeknek a vizsgálatával foglalkozom – az elkészített modell segítségével.

III.1. Pirolízis szimulációja változó paraméterek esetén

III.1.1. A hőmérséklet és a nyomás változásainak hatása

III.1.1.1. A kilépő hőmérséklet (COT) változásának hatása

A kilépési hőmérséklet változtatása a gyakorlatban a pirolízis szigorúságának változtatását jelenti. Gazdasági értelemben pedig elméletileg azt, hogy a kemencét a maximális etilénhozam (magasabb COT), vagy a maximális propilénhozam (alacsonyabb COT) elérését célozva üzemeltetjük. Azért hangsúlyoztam, hogy elméletileg, mert a gyakorlatban az olefingyártók soha nem csökkentik le a kilépési hőmérsékletet addig az értékig, ahol a propilénhozam görbéje a maximumon (kb. 825°C, az alapanyagtól függően) van. Ennek oka elsősorban az, hogy vegyipari benzin alapanyag esetében a nehezebb frakciók (pirobenzin, kátrány) mennyisége jelentősen megnövekedne. Gáz-halmazállapotú alapanyagok esetére ez természetesen nem igaz, de a nagyon alacsony COT jelentősen visszaveti a főtermékek (etilén és propilén) együttes hozamát. Az 1. táblázat tanúsága szerint ez a csökkenés eléri az 5%-ot, ha a COT 846°C-ról 829-re csökken. Ezen túlmenően, alacsonyabb kilépési hőmérsékleten lényegesen alacsonyabb az alapanyag konverziója is, ami gazdasági szempontból szintén veszteséget jelent. A paraméter-optimalizálás részeként a termékhozamokat először a kemence különböző kilépési hőmérsékletein (COT) vizsgáltuk. Az eredményeket a 12. táblázat tartalmazza. Ahogyan az várható volt, magasabb etilén-hozam és a n-bután magasabb konverziója érhető el a kemence magasabb kilépési hőmérsékletén; ennek „ára” viszont az alacsonyabb propilén-hozam és a magasabb kokszképződési ráta.

12. táblázat: Szimuláció különböző kilépési hőmérsékleteken (COT)

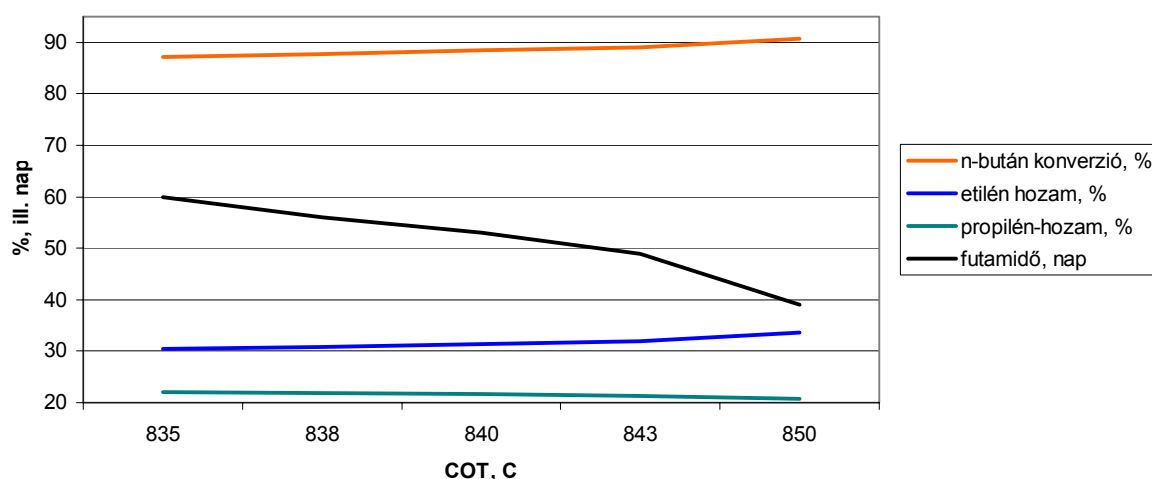
Termék-hozam, súly%	T=829°C	T=839°C	T=846°C	T=851°C	835°C-on mért	840°C-on mért
Metán	17.65	18.49	19.00	19.38	18.92	18.54
Etilén	31.09	33.45	34.92	36.00	30.95	32.54
Propilén	20.93	20.24	19.73	19.32	19.53	19.37
Butadién	4.05	3.89	3.74	3.60	3.82	3.76
n-bután	9.80	7.92	6.81	6.03	8.98	8.50
Benzol + toluol	1.54	1.61	1.64	1.66	1.56	1.77
Koksz	0.0144	0.0183	0.0211	0.0233	-----	-----

A kemence általában 840°C-os kilépési hőmérsékleten üzemel, de ha az üzemállapot igényli (pl. a futamidő végéhez közeledve) ezt a hőmérsékletet 835°C-ra csökkentik le. Természetes, hogy egy üzemelő gyárban nincsenek korlátlan lehetőségek a szimulált adatok ellenőrzésére, ezért azokat csak két COT értéken tudtam összehasonlítani. A szimulált adatok azt mutatják, hogy a jelenlegi gyakorlattól való eltérés – vagyis a kemence magasabb kilépési hőfokon való üzemeltetése – a kemence futamidejének jelentős rövidülését okozná a mintegy 30%-kal megnőtt kokszképződési ráta következtében. Az eredmények vizsgálata során nemcsak a meglévő üzemeltetési gyakorlattal, hanem a kemence tervezésével kapcsolatban is felvetődnek kérdések. Az első az, hogy a C4/C5-elegy krakkolására tervezett kemence futamideje miért sokkal hosszabb, ha abban vegyipari benzint bontunk? (A kemence erre is, sőt C4/C5-benzin elegy krakkolására is alkalmas). Bár a benzines üzemmódot az általam készített modell nem tudja kezelni, a válaszok megadásában segítséget jelentettek a modellel elvégzett vizsgálatok és a további elméleti megfontolások. Az utóbbiakkal kezdve: a benzin bontása során képződött koksz sokkal kevésbé kompakt, jobban vezeti a hőt, mint a gázelegy krakkolása során képződő. Emiatt kevesebb rakódik a csövek falára. Ez azért fontos, mert a folyamat saját magát gerjeszti; a több lerakódott koksz még rosszabb hőátadást, ezáltal a szekunder reakciók még nagyobb kiterjedését eredményezi. A tervezési kérdéseket illetően az első az, hogy miért tervezték a kemencét gázelegy bontásához ilyen alacsony kilépési hőmérsékletre (COT), az ipari gyakorlattól teljesen eltérő módon? A magyarázat két dologban keresendő: az első az alapanyag magas (tervezési) olefin-tartalma, ami a szekunder reakciók egyik forrása. A tervezési adatok szerint ugyanis az alapanyag 15% olefint is tartalmazhat; a kezdetben ez is volt a gyakorlat, de a hidrogénező reaktor katalizátorának cseréjét követően ez az arány 2-3%-ra csökkent. A másik a rendszer dinamikus termelési és termék-eloszlási egyensúlya. Magasabb kilépési hőmérsékleten ugyanis a C4/C5-elegy nagyobb konverziója érhető el, miáltal a visszakeringtetett mennyiség folyamatosan csökkenne; ez pedig a reaktor és a kemence terhelésének folyamatos csökkenését jelentené – legalábbis egy bizonyos pontig. Ezt követően át kellene térni a vegyes alapanyagú (C4/C5 + benzin) üzemmódra – később pedig ugyanezt az utat megtenni, fordított irányban. Ez persze nem okozna különösebb üzemeltetési problémát, hiszen a kemence erre is alkalmas, de nem indokolja az alultervezést. Az anyagáramok egyensúlyának vizsgálatánál az is kiderült, hogy a számított C5-mennyiséghez képest folyamatos veszteség lép fel az egész gyár tekintetében. Ennek igen valószínű magyarázata az, hogy a C5-diolefinnek (pentadién, ciklo-pentadién) az olajos mosótoronyban és a C4/C5-elválasztó kolonnában polimerizálnának. Erre az ott uralkodó hőfok- és nyomásviszonyok kiválóan alkalmasak. A másik fontos tervezési kérdés a kemence radiációs csöveinek mérete és eloszlása. Alapvetően helyes az a koncepció, hogy a láncindító reakciók igen magas hőigényét minél nagyobb felületre kell elosztani a radiációs csőszakasz elején. Ez a vizsgált kemence tekintetében 96 db kis átmérőjű (37 mm) csövet jelent. A gyakorlat „csak” a csövek kiválasztott minőségét nem igazolta, mert azok állapota jóval a

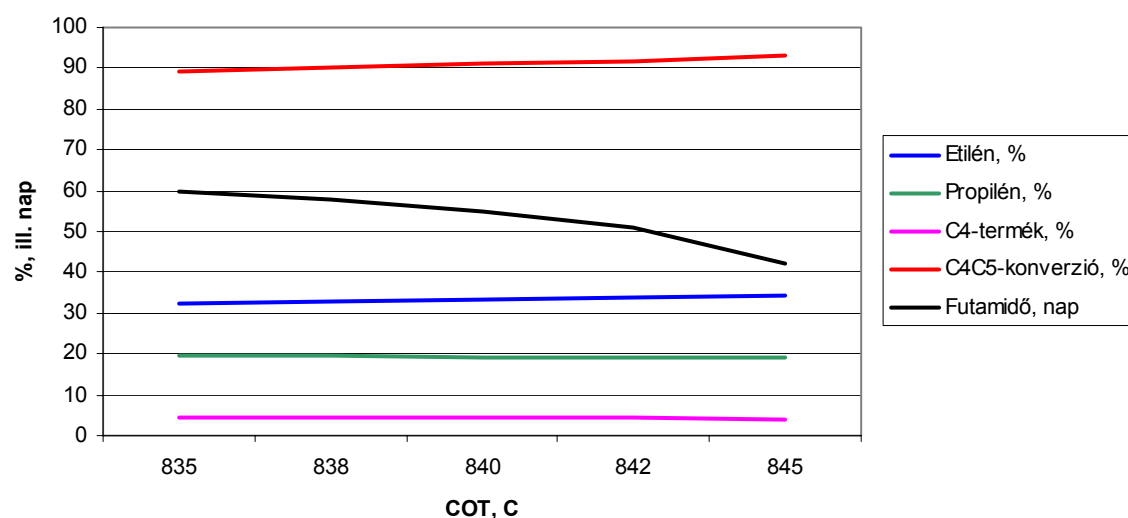
várható élettartam letelte előtt jelentősen leromlott. Véleményem szerint kicsire tervezték viszont a felbővülés utáni csövek átmérőjét (a zóna közepétől 57 mm) a hasonló terhelésű kemencékhez képest. Ez pedig rövidebb tartózkodási időt, ezáltal kisebb konverziót eredményezett.

Elsőként a kemence teljesítményének alakulását vizsgáltam meg a kilépési hőmérséklet függvényében. A 14. ábrán a vizsgált kemence főtermék-hozamai, a n-bután konverziója és a futamidő alakulása látható a kilépési hőmérséklet függvényében. Az ábra a kemence csőcsere előtti állapotát tükrözi. A gyár kérésére megvizsgáltam ugyanezen értékeket a tervezési adatokból kiindulva. A kérés háttérében az állt, hogy a csövek cseréje után azok teljesítményének javulását vártuk; másrészt, az alapanyag minősége jelenleg jobb (kevesebb telítetlent tartalmaz), mint amilyen az első indítás alkalmával volt. Ezen túlmenően, azt is le kellett ellenőrizni, hogy a kemence új állapotában nem várhatók-e jobb hozamok (és jobb konverzió), mintha az elegyet egy ún. benzinkemencében krakkolnánk. A tervezési állapotokhoz viszonyított teljesítmény a 15. ábrán látható.

14. ábra: *A vizsgált kemence teljesítményének alakulása a COT függvényében – a csőcsere előtti állapot szerint*



15. ábra: *A vizsgált kemence teljesítményének alakulása a tervezési adatokból kiindulva*



A két ábra alapján is jól látható, de ahogy azt előzetesen is várni lehetett, az új állapotú radiációs csövek esetében mind a C4/C5 konverziójában, mind a kemence futamidejében sokkal jobb eredmények várhatók. Azonos kilépési hőmérsékleten jobb lesz az etilén hozama is. Mindezek ellenére sem hagyható figyelmen kívül, hogy 840°C-os kilépési hőmérséklet fölött a futamidő jelentős csökkenése várható. Annak eldöntése, hogy ezt mennyire kompenzálja a magasabb etilén-hozam, gazdasági számítások – vagy éppen egy optimalizáló modell – segítségével lehetséges. Következő lépésben meg lehet oldani a radiációs csövek első szakasza átmérőjének a felbővítését is. Ez azonban – mivel tervezési kérdéseket is érint – várhatóan hosszabb előkészítő munkát igényel.

III.1.1.2. A belépési hőmérséklet, a belépési- és kilépési nyomás változásainak hatása

A belépési hőmérséklet (XOT) a folyamat során nem változik jelentős mértékben. Ez azzal magyarázható, hogy az ún. átmeneti hőmérséklet – a kemence konvekciós és radiációs zónája között – csak a konvekciós zóna csöveinek jelentősebb kokszosodása esetén, vagy akkor változna jelentősen, ha a csövek külső falára nagyobb mennyiségű égéstermék rakódna le. Ezt megelőzendő, a csöveket a két-háromévenkénti nagyjavítások alkalmával kívül-belül tisztítani kell. Az XOT hozamokra gyakorolt hatását a 13. táblázat mutatja.

13. táblázat: Az átmeneti hőmérséklet hatása a termékek hozamaira

Hozam, s% / XOT, °C	638	642	646	650
Metán	18.00	17.94	18.44	19.05
Etilén	33.57	33.33	32.59	33.51
Propilén	21.03	21.09	20.39	21.04
Maradék n-bután	9.25	9.43	8.92	9.24
Benzol + toluol	1.28	1.29	1.30	1.31

A hozam-adatok alapján érdekes összefüggés figyelhető meg: a tiszta csöveknél – amikor az XOT magas – és az elrakódottaknál ugyanúgy magasabb hozamot érünk el pl. etilénből. Az előbbi magyarázata logikus, az utóbbinál viszont a radiációs zóna tüzelésének növekedése alakítja át jelentősen a hőfokprofil. Ennél még szembetűnőbb, hogy a n-bután konverziója viszont a köztes értéken a legmagasabb. A magyarázat itt is a hőfokprofil változásában keresendő. Viszonyításként elmondható még, hogy az XOT a kemencénél hosszabb ideje 645-646°C értéken stabilizálódott. A kemence nyomásviszonyait illetően három értéket kell vizsgálni, amelyek közül csak a belépési nyomás és a nyomásesés értéke függ a kemence állapotától. A kilépési nyomás értéke pedig a gázhűtő csöveinek állapotához kötött (mivel ez utóbbiak több hónapig is tiszták maradnak, ezzel nem szükséges számolnunk). A radiációs csövek kokszosodásával viszont a nyomásesés, ezáltal pedig a belépési nyomás emelkedik meg. Ez utóbbi a futamidő elejétől a végéig 1,1-2,2 bar(a) érték között változik. A 14. táblázat a hozamok változásait mutatja a futamidő elejéhez, közepéhez és végéhez közeli állapotban.

14. táblázat: A hozamok változása a belépési nyomás emelkedésének függvényében

Hozamok, s% / p, bara	1,16	1,56	2,14
Metán	18.73	18.50	18.26
Etilén	33.72	33.54	32.78
Propilén	20.97	21.04	21.07
Maradék n-bután	8.55	8.83	9.12
Benzol + toluol	1.23	1.29	1.37

Látható, hogy az etilén hozama csökken és a n-bután konverziója is romlik a nyomás emelkedésével, ami tulajdonképpen a kokszosodás mértékének a növekedését jelzi. A propilén hozama gyakorlatilag nem változik, míg a nehezebb termékek hozama nő.

III.1.2. A gőz/szénhidrogén arány változásainak hatása

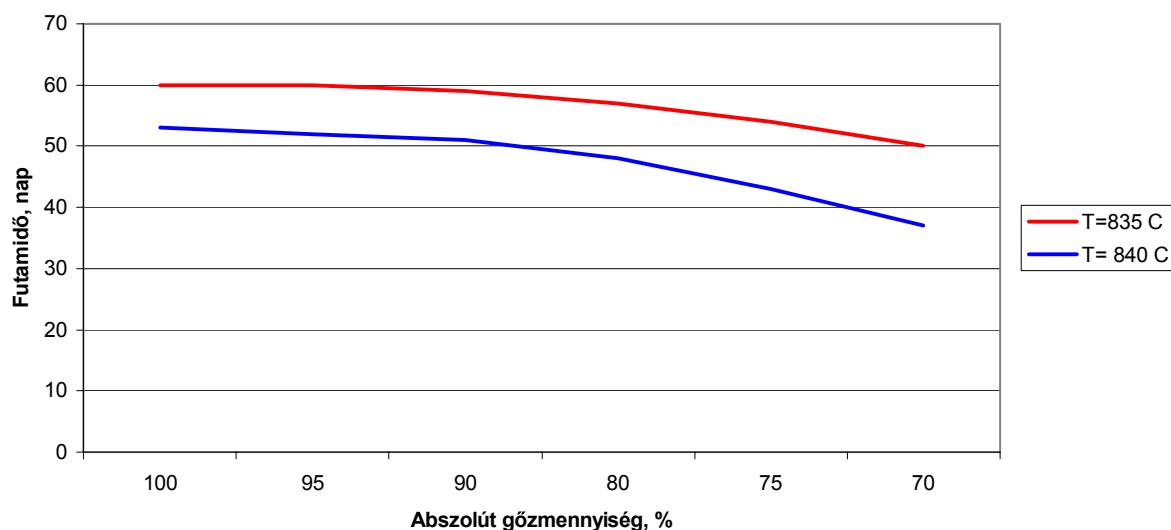
A gőz/szénhidrogén arány beállítása a bontókemencékben az utóbbi időben egyre inkább gazdasági kérdéssé lépett elő. A kisebb gőzfogyasztás ugyanis jelentősen csökkentheti a fajlagos energia-költségeket. A kérdés kapcsán alapvetően egy dolgot kell eldönteni: milyen mértékig csökkenthető a gőzarány anélkül, hogy jelentősen rontaná a hozamokat és a kemence futamidejét. A 15. táblázat azt mutatja, hogy a technológiai gőz mennyiségének különböző mértékű csökkentése hogyan befolyásolja a termékhozamokat, ill. a kokszképződést, vagyis a kemence futamidejét. A kiindulási gőzmennyiség minden esetben a tervezési érték volt, amely megegyezik a normál üzemelés során, a kemencébe csőkígyóként beadagolt mennyiséggel. A szimuláció során ezt a mennyiséget csökkentettem a táblázatban megjelölt %-os értékkel.

15. táblázat: Szimuláció különböző gőz/szénhidrogén arányok esetében

Gőz csökken...%-kal Hőmérséklet, °C → Termékhozam, s%	5 T=835	5 T=840	10 T=835	10 T=840	15 T=835	15 T=840	20 T=835	20 T=840
Metán	18.22	18.75	18.32	18.72	18.43	18.83	18.53	19.06
Etilén	32.22	33.73	32.07	33.18	31.92	33.07	31.78	33.25
Propilén	20.63	20.15	20.68	20.34	20.74	20.38	20.79	20.32
Butadién	3.97	3.85	3.97	3.89	3.98	3.89	3.98	3.86
n-bután (maradék)	8.74	7.58	8.72	7.88	8.70	7.82	8.68	7.56
Benzol + toluol	1.61	1.63	1.71	1.64	1.75	1.66	1.81	1.69
Koks	0.0160	0.0190	0.0165	0.0181	0.0169	0.0181	0.0175	0.0186

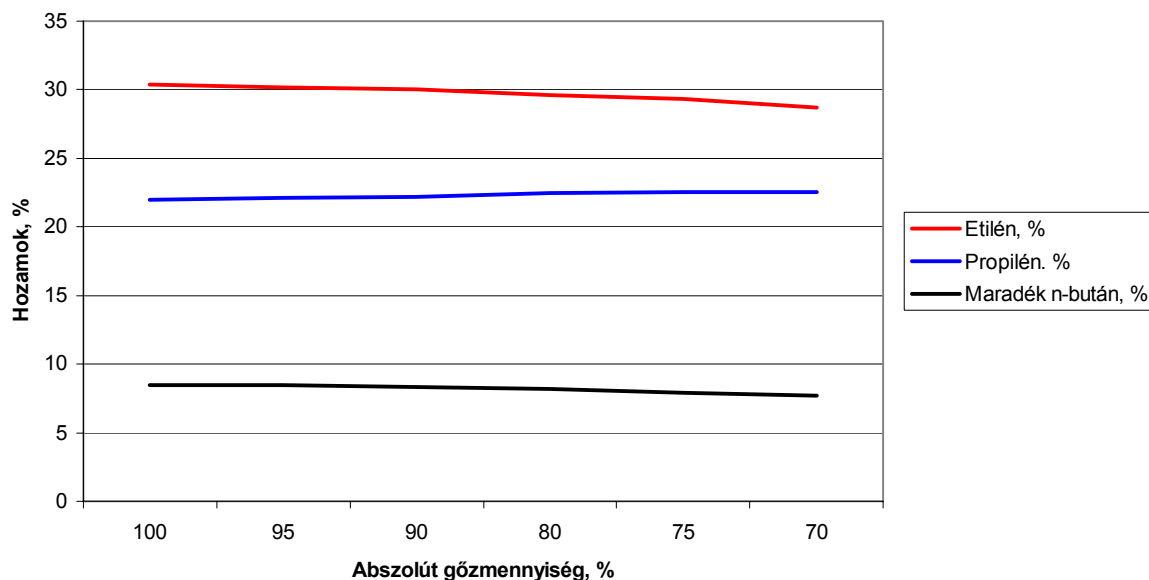
A hígító gőz csökkentésének hatását a szimulátor nem jelzi egyértelműen. Ennek oka az, hogy a szekunder reakciókat – melyek mértékét a gőz/szénhidrogén arány igen jelentős mértékben befolyásolja – az alkalmazott kinetika nem tudja leírni teljes körűen. Ahogyan azt az előzőekben már leírtuk, a csőfalban lévő fémek katalitikus hatását a reakcióháló elkészítésénél nem tudtuk figyelembe venni. A gyakorlati tapasztalatok azonban azt mutatják, hogy a gőz/szénhidrogén arány kismértékű csökkentésének nincs negatív hatása sem az etilén hozamára, sem a kemence futamidejére. A hígító gőz mennyisége csökkentésének energetikai szempontból van nagyobb jelentősége, mert ezzel is lehetne csökkenteni a fajlagos energia-felhasználást. Gondosan ügyelni kell azonban a kemence futamidejének követésére, hogy a gőz mennyiségének csökkentését ne túlzott arányban végezzük. Ez utóbbi káros hatással lehet a csövek élettartamára is, mivel a gőz mennyiségének csökkenésével csökkenhet azok védelme. A gőz ugyanis – amellet, hogy a parciális nyomások csökkentésével az egyensúlyi reakciókat a termékek irányába orientálja – rendkívül jó hővezetési tulajdonságokkal is rendelkezik. Mennyiségének, ill. arányának csökkentése tehát elméletileg csökkenti a reakcióelegy hő-átvevő képességét, közvetve növelve ezáltal a reaktorcsövek anyagának hő-terhelését. Ennek a hatásnak a kvantitatív megfogalmazása természetesen csak részletes metallográfiai vizsgálatok eredményeként lehetséges, így a jelen dolgozatnak nem tárgya. Ettől eltekintve kezdeményeztem ilyen vizsgálatok elvégzését a Budapesti Műszaki Egyetem Atomfizika tanszékén; jelenleg csak előzetes eredmények állnak rendelkezésre, a részletes vizsgálatok előkészítése folyamatban van.

16. ábra: A kemence futamidejének alakulása az abszolút gőzmennyiség függvényében

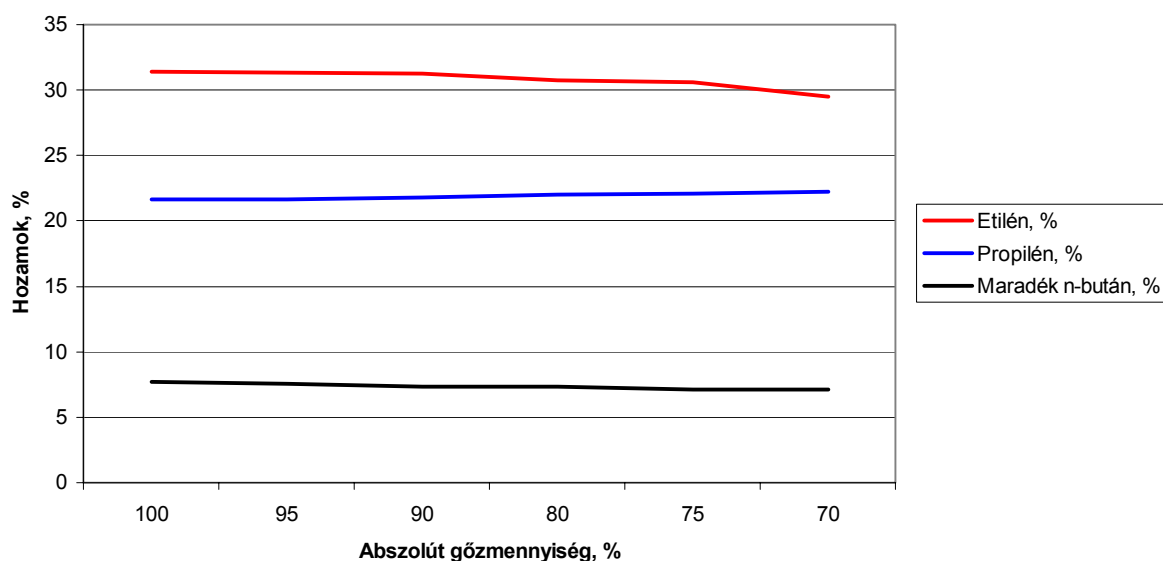


A 16. ábrán jól látható, hogy a futamidő a gőz mennyiségének 20%-nál nagyobb mértékű csökkentését követően kezd gyorsabban rövidülni. A magasabb kilépési hőmérsékleten felvett görbe pedig még gyorsabb rövidülést jelez a jelzett határ fölött. A futamidő számításánál a 60 napos tervezési adatból indultunk ki. Bár az adatok a kemence jelenlegi állapota alapján lettek felvéve, hasonló összefüggés állapítható meg a tervezési állapot szerint is. A 17. ábra a termék-hozamok alakulását mutatja a gőzmennyiség csökkentésének függvényében, 835°C-os kilépési hőmérsékleten. A 18. ábrán ugyanez az összefüggés 840°C-os COT értéken látható.

17. ábra: A termékhozamok változása a gőzarány csökkentésével 835°C-on



18. ábra: *A termékhozamok változása a gőzarány csökkentésével 840°C-on*



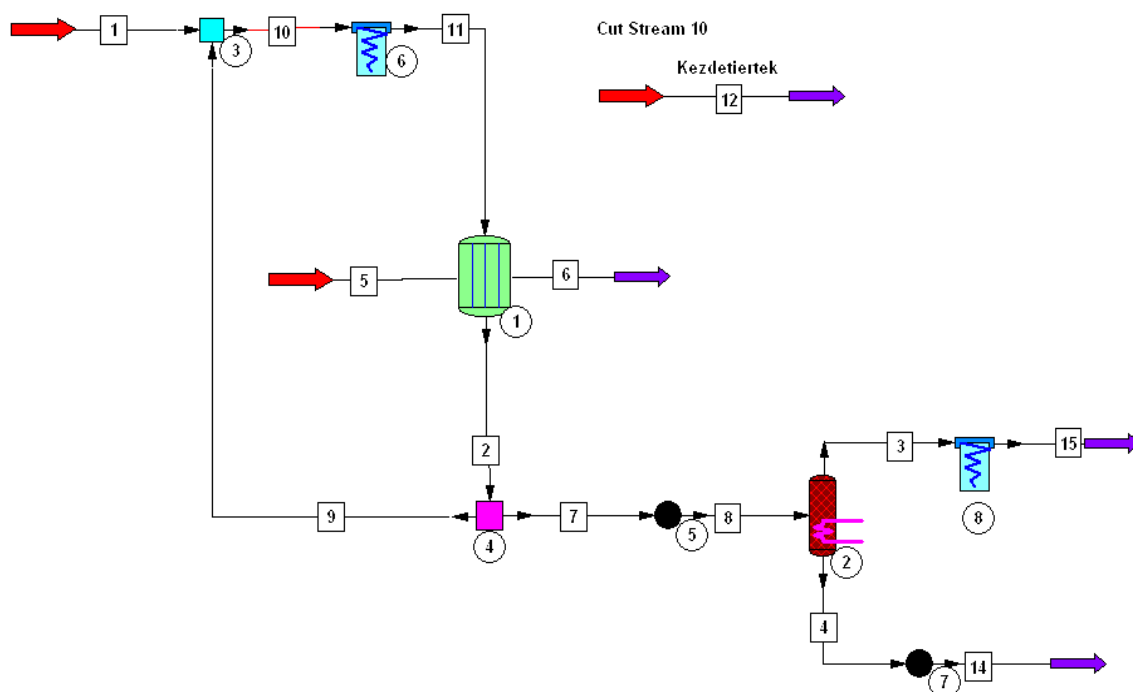
A 17. ábra azt mutatja, hogy sem az etilén, sem a propilén hozamában nincs jelentős változás még 30%-os csökkentésnél sem (a propilén mennyisége kezdetben inkább növekszik). A n-bután konverziója is enyhén növekszik (kevesebb a maradék), ami ugyancsak fontos szempont a csökkentés mértékének megállapításánál. A 18. ábra viszont azt jelzi, hogy a magasabb kilépési hőmérsékleten 25%-nál nagyobb mértékű csökkentésnél az etilénhozamban már jelentősebb veszteség várható.

A gyakorlati tapasztalatok szerint hasonló összefüggés érvényes vegyipari benzin, ill. gázolaj bontásánál is, bár a gázolaj esetében kisebb mértékű csökkentés lehetséges a futamidő és a hozamok jelentősebb károsodása nélkül.

III.1.3. *A különböző termékek hozamainak alakulása a reaktor hossza mentén*

A szimulátorral végzett kísérletek részeként természetesen megvizsgáltuk a különböző termékek hozamainak alakulását a reaktor hossza mentén, a hőmérséklet emelkedésével. A dolgozat II. részében részletezett elméleti megfontolások, ill. a kutatók egybehangzó állításai alapján az etilén és a könnyebb szénhidrogének hozama a hőmérséklet emelkedésével folyamatosan nőnek, míg a propiléné és a nehezebbeké egy bizonyos konverzió fölött maximumot mutatnak. Bár üzemi körülmények között a konverzió pontos mérésére nincs lehetőség, a hőmérséklet növekedése a szénhidrogének krakkolásánál az alapanyag növekvő konverzióját is jelenti. (A 19. ábrán a szimulátor működését vezérlő folyamatábra látható, míg a termékhozamok alakulását az optimalizálási vizsgálatok fejezetében fogom bemutatni). A 19. ábrán látható 5-ös és 6-os anyagáramok a kemence tüzelését (fűtését) jelzik. A kemence fűtését ugyanolyan hőmérsékletű túlhevített vízgőzzel szimuláltuk, mint amilyen a tüztér hőmérséklete. Másik lehetőség a fűtés szimulációja nélküli, a tervező által megadott hőfokprofil alkalmazása lett volna, ezzel azonban elvesztettük volna a hő-átszármaztatási tényező (ezáltal a bevitt hőmennyiség) követésének a lehetőségét. Ez utóbbi viszont fontos támpontot jelent a kemence fűtési igényének a meghatározásában. Arról nem is szólva, hogy a bevitt hőmennyiség alakulása komoly segítséget jelentett a kinetikai paraméterek meghatározásánál is.

19. ábra: A CHEMCAD szimulátor folyamatábrája a kinetikus reaktorral



III.2. Pirolízis szimulációja elméleti alapanyag-összetételekre és paraméterekre

III.2.1. Etán bekeverése az alapanyagba

A vizsgált kemence alapanyagába jelenleg nincs lehetőség etánt bekeverni. Amikor ugyanis az etán-kemence nem üzemel, vagy abban vásárolt (és visszakeringetett) propánt krakkolnak, akkor az etánt egy másik kemencében – vegyipari benzinnel együtt – bontják. Emiatt vizsgáltuk meg az etán C4/C5-tel együtt-krakkolásának körülményeit. Amint az a 16. táblázatban látható, már viszonylag kis COT emelkedésnél is jelentősen magasabb etilén-hozam érhető el anélkül, hogy a kokszképződés jelentősen növekedne. A propilén-hozam természetesen két okból is alacsonyabb lesz: egyrészt nő a pirolízis szigorúsága, másrészt az etán mennyiségének növekedése az alapanyagban önmagában is visszaveti a propilén keletkezését. Ez a körülmény azt jelzi, hogy bizonyos esetekben, amikor az etánt megfelelő kemence híján a fűtőhálózatba kellene adni, célszerűbb azt a vizsgált kemencében krakkolni. A táblázatból az is látható, hogy jelentősen magasabb etilén-hozamot csak a jelenlegi gyakorlathoz képest jóval magasabb hőmérsékleten (845-850°C) lehetne elérni, amihez a kemence tüzelésének 4-5%-kal történő növelésére lenne szükség – a szimulátor számításai szerint. Az etán bekeverésének gyakorlati megvalósításához természetesen vezetékek kiépítésére és szabályzó műszerek beépítésére lenne szükség. Meg kell azt is jegyezni, hogy az ipari gyakorlatban nincs példa a visszakeringetett etán és C4/C5-elegy teljes mennyiségének együttes krakkolására. Arra sincs azonban példa, hogy az etánt – akár csak részben is – a fűtőgázhoz keverjék. A TVK Olefin 1 gyárában lévő speciális helyzet azonban indokoltá teheti a szükséges vezetékek és berendezések kiépítését annak érdekében, hogy a rendkívül jó etilén-hozamú etán teljes mennyiségét pirolízis-alapanyagként hasznosítsuk.

16. táblázat: Szimuláció etán bekeverésével az alapanyagba

Etán koncentráció az alapanyagban, súly % → Hőmérséklet, °C → Termékhozamok, súly %	5 835	10 835	15 835	10 840	10 845	10 850
Metán	17.66	17.10	16.19	17.49	17.84	18.22
Etilén	34.95	36.13	36.38	37.30	38.38	39.53
Propilén	19.68	18.16	16.74	17.80	17.44	17.01
n-bután	8.09	6.88	6.13	6.03	5.29	4.52
Etán	5.82	8.97	12.74	8.78	8.60	8.43
Benzol + Toluol	0.70	0.63	0.56	0.64	0.66	0.67
Koksz	0.014	0.012	0.011	0.014	0.015	0.017

III.2.2. Propán bekeverése az alapanyagba

Jelenleg propánt sincs mód bekeverni a vizsgált kemence alapanyagába. A visszakeringtetett propánt két benzin-kemencében lehet a vegyipari benzinnel együtt krakkolni, vagy az etán-kemencében, a vásárolt propánnal együtt, ha erre lehetőség van. A 17. táblázatban látható szimulált hozamok azt jelzik, hogy csak viszonylag kis mennyiségű propán bekeverése lehet gazdaságos, mivel nagyobb propán-koncentráció esetén sem tudunk jelentősen magasabb hozamot elérni sem etilénből, sem propilénből; még akkor sem, ha a kilépő hőmérsékletet növeljük. Bár a n-bután konverziója nagyobb propán koncentrációnál magasabb, helyette több propánt kell visszakeringtetni. Mindez azt jelzi, hogy a vásárolt propánt továbbra is az etán-kemencében célszerű bontani; viszont a normál esetben keletkező kb. 1 t/h propán együttes krakkolása nemcsak benzinnel, hanem C4/C5-tel is gazdaságos lehet.

Ezekre a vizsgálatokra az elkészített modell eddigi eredményei alapján a jövőben nemcsak lehetőség lesz, hanem elvárásként is megfogalmazódott a gyár menedzsmentje részéről. A gyár alapanyag-szerkezete ugyanis annyira összetett, hogy a leg gazdaságosabb kemence-alapanyag konfiguráció kiválasztása csak megalapozott számítások alapján lehetséges. Ennek lehet egyik hatékony eszköze az off-line módon alkalmazott modell.

17. táblázat: Szimuláció különböző propán-koncentrációknál az alapanyagban

Bekevert propán, súly% → Hőmérséklet, °C → Termékhozamok, súly %	10 T=835	10 T=840	15 T=835	15 T=840	20 T=835	20 T=840	25 T=835	25 T=840
Metán	19.31	19.69	19.89	20.36	20.18	20.62	20.47	20.79
Etilén	33.41	34.53	34.18	35.39	34.29	35.42	34.55	35.33
Propilén	19.35	19.03	18.71	18.32	18.27	17.92	17.81	17.57
Butadién	3.62	3.53	3.39	3.28	3.20	3.10	2.98	2.92
n-bután (maradék)	7.75	6.96	6.93	6.03	6.44	5.64	5.75	5.22
Benzol + toluol	1.32	1.35	1.21	1.24	1.10	1.13	0.98	0.92
Koksz	0.017	0.018	0.016	0.019	0.016	0.018	0.015	0.017

III.2.3. N-bután bekeverése az alapanyagba

Ahogy azt az előzőekben már említettem, a kemence alapanyagába rendszeresen kevernek kisebb-nagyobb mennyiségű n-butánt. A bekeverés mennyisége elsősorban a piaci helyzet függvénye (a nyári időszakban nagyobb mennyiségeket és olcsóbban lehet beszerezni a

lakossági fogyasztás csökkenése miatt), de a bekeverés mennyiségét a hidrogénező reaktor állapota és a tárolt alapanyag-készlet is befolyásolja. Az alapanyagban a n-bután mennyisége vásárolt anyag nélkül 65% körül van, amit a hidrogénező reaktor kilépő árama tartalmaz. Az alábbi szimuláció-sorozattal azt vizsgáltam, hogy a bekeverés, ill. a bekevert n-bután mennyiségének növelése milyen hatással van a termékhozamokra és a kemence futamidejére. Az eredményeket a 18. táblázatban összegeztem. Jól látható, hogy ha szinte teljesen tiszta butánt pirolizálnánk, akkor több, mint 4%-kal nagyobb etilénhozamot is el lehetne érni, a futamidő 10%-nál nagyobb növekedése mellett. A propilénhozam gyakorlatilag nem változik és számottevően csökken az aromások mennyisége is. Ezek a tendenciák természetesen nem okoztak meglepetést, mivel tudott, hogy a n-bután a legjobb etiléngyártási alapanyagok közé tartozik. A vizsgálatok inkább azt a célt szolgálják, hogy vásárolt alapanyag esetében el lehessen végezni a gazdaságossági számításokat a pontos hozam adatok ismeretében.

18. táblázat: *A termékhozamok változása az alapanyag n-bután tartalmának függvényében*

N-bután az alapanyagban, s% →	65,95	72,35	79,55	86,71	93,89
Termék, s% ↓					
Hidrogén	0,77	0,78	0,80	0,83	0,86
Metán	18,20	18,14	18,11	18,10	18,08
Etilén	30,15	31,02	32,21	33,43	34,43
Propilén	22,07	22,13	22,06	21,91	21,83
n-bután (maradék)	8,67	9,28	9,75	10,06	10,38
Benzol + Toluol	1,83	1,61	1,41	1,28	1,19
Koksz	0,0087	0,0085	0,0084	0,0082	0,0079

III.2.4. Pentán bekeverése az alapanyagba

A n-pentán bekeverésének vizsgálatával annak eldöntése volt a cél, hogy a vásárolt pentánt és/vagy C5-kondenzátumokat célszerűbb-e bekeverni a vegyipari benzinbe – ami a jelenlegi gyakorlat – vagy gazdaságosabb a hidrogénezett C4/C5-eleggyel együtt bontani a vizsgált kemencében. A hozamokat öt különböző n-pentán koncentrációknál vizsgáltam – az eredményeket a 19. táblázat tartalmazza. A táblázat 1. oszlopában a hozamok az elegy átlagos (vásárolt anyag hozzákeverése nélküli) pentán-tartalmához viszonyítva láthatók.

19. táblázat: *Termékhozamok alakulása az alapanyag különböző n-pentán tartalma esetén*

n-pentán az alapanyagban, s% hozamok, s% T = 835°C	5 – 6 (általában)	10	15	20	25
Metán	18.19	19.34	20.45	21.48	22.26
Etilén	30.15	29.69	29.81	29.86	29.88
Propilén	22.07	22.62	22.77	22.52	22.14
n-pentán (maradék)	0.18	0.50	0.87	1.21	1.64
n-bután (maradék)	8.67	7.59	6.26	4.91	3.88
Etán	3.08	2.85	2.68	2.56	2.49
Benzol + toluol	1.83	1.75	1.73	1.73	1.75
Koksz	0.0087	0.0092	0.01	0.0113	0.0121

A táblázatból egyértelműen kitűnik, hogy a hozzákeverés igazi nyeresége nem az etilén-hozam növekedésében van (ami gyakorlatilag nem változik), hanem abban, hogy a pentán-tartalom növekedésével a n-bután konverziója jelentősen növekszik; ennek a valószínű

magyarázata az, hogy a nagyobb mennyiségű láncvivő gyökök ebből is nagyobb mennyiséget „dolgoznak fel”. A propilén és a nehezebb termékek mennyisége sem változik számottevő mértékben. Valamelyest csökken viszont az etán mennyisége, ami – kis mértékben ugyan – de pozitív hatással lehet a nyersgáz-kompresszor és a C2-szétválsztó kolonna állandóan maximált terhelésére. A kisebb mennyiségű n-bután hatása is több szempontból pozitív: csökkenti a nyersgázgép terhelését (amire sajnos negatív hatással lesz a növekvő mennyiségű metán), a visszakeringtetett anyagáram mennyiségét és növeli annak esélyét, hogy a C4/C5-elegyet egy kisebb mértékben terhelhető benzinkemencében is lehessen bontani. A futamidő várható csökkenésére utal viszont a kokszosodás növekvő mértéke a pentán-tartalom növekedésével. A kérdés rendkívül összetett voltára utal, hogy amennyiben a C4/C5-elegyet egy benzintartó kemencében krakkolnánk, akkor gyakorlatilag nem lenne mód pentánt (sem butánt) az elegyhez keverni a kisebb bontókapacitás következtében. Ehhez még azt is hozzá kell tenni, hogy az 1975 óta üzemelő Olefin-1 gyár üzemeltetési stratégiájának kialakítását a 2004. decemberében üzembe helyezett Olefin-2 gyár alapanyag-igénye is jelentősen befolyásolja. Véleményem az, hogy az általam elkészített modell segítséget adhat az új gyár gázbontó (C2-C5-elegy) kemencéje optimális alapanyag-összetételének és üzemeltetési paramétereinek meghatározásában is.

III.2.5. Az alapanyag telítetlen tartalma hatásának vizsgálata

Az alapanyag telítetlen-tartalmának hatását öt különböző koncentráció esetében vizsgáltam. Az alapanyagban lévő olefinek koncentrációját a vizsgálatok során arányosan változtattam az üzemi paraméterek (COT, gőz/szénhidrogén arány) változatlanul hagyása mellett. A vizsgálatok eredményeit a 20. táblázat tartalmazza.

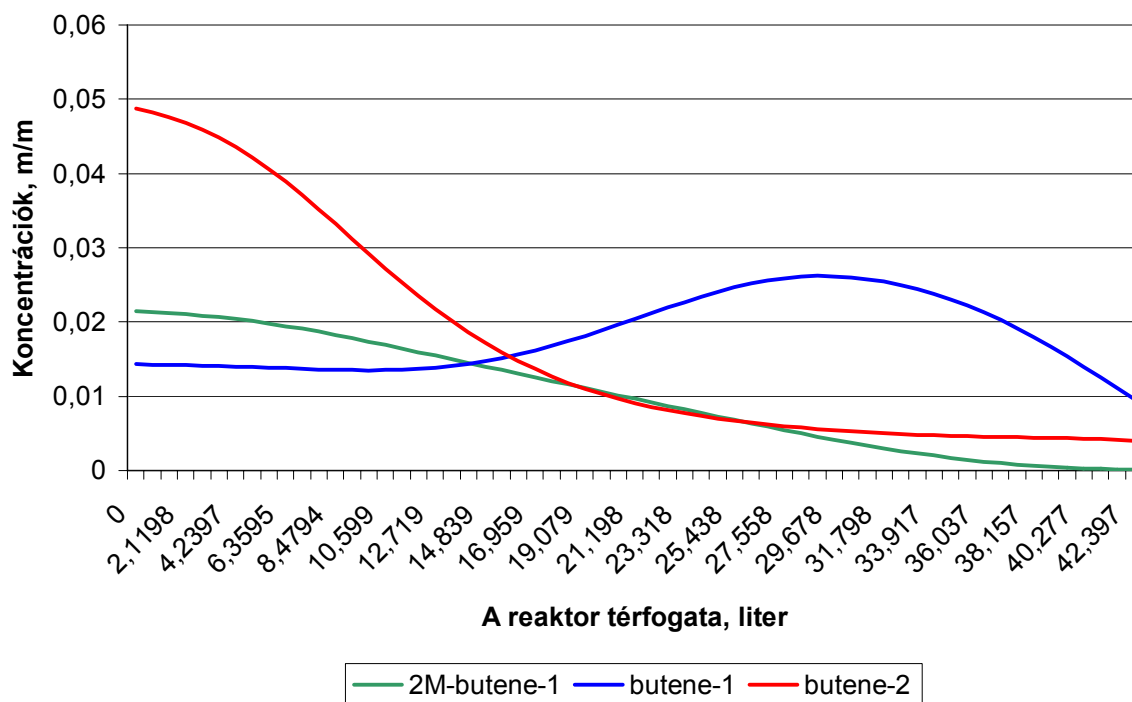
20. táblázat: *Az alapanyag telítetlen-tartalmának hatása a termékhozamokra*

Olefin konc. az alapanyagban, s% → Termékhozamok, s% ↓	0	2,83	5,51	10,51	15,27
Metán	19,40	19,05	18,73	18,14	17,52
Etilén	29,94	30,23	30,46	30,89	31,18
Propilén	20,23	20,10	19,96	19,68	19,47
n-bután (maradék)	8,45	8,39	8,35	8,26	8,24
Benzol + toluol	1,64	1,73	1,85	2,11	2,34
Koks (elméleti)	0,0083	0,0086	0,0118	0,0143	0,0182
Hő-átszármaztatási tényező, U (kcal/h*m ² *C°)	56,65	55,45	54,25	51,93	48,65

A táblázatban jól látható, hogy a metán hozama egyenesen csökken az alapanyag telítetlen-tartalmának emelkedésével; a romló hőátadást a hő-átszármaztatási tényező kezdetben lassú, majd egyre markánsabb csökkenése is jelzi. A koks képződés fordított trendje ugyanezt igazolja. A n-bután növekvő konverziója viszont csak látszólagos, mivel az alapanyag telítetlen-tartalmának növekedésével a n-bután koncentrációja arányosan lecsökkent. Az etilén hozama viszont lassú emelkedést mutat, ami első ránézésre meglepőnek tűnik. A magyarázat megtalálása érdekében két dolgot vizsgáltam meg: egyrészt követtem a legnagyobb mennyiségben lévő telítetlenek koncentrációjának alakulását a reaktor hossza mentén; másrészt, megvizsgáltam az adott vegyületek kinetikai útját is. Az alapanyagban a butén-1, a butén-2 és a 2-metil-butén-2 vannak jelen a legnagyobb mennyiségben. Ezek koncentrációjának alakulását a 20. ábra mutatja. Az említett három vegyület egyaránt részt vesz a láncindító-, a hidrogén-elvonó-, a láncvivő és a rekombinációs reakciókban. A butén-1 és a butén-2 esetében két kinetikai út is elvezet az etilén képződéséhez:

- 1.) $1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^* \text{ (vagy } \text{CH}_3^*) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^* + \text{H}_2 \text{ (vagy } \text{CH}_4)$; a.) $\text{C}_4\text{H}_7^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^*$
 b.) $\text{C}_2\text{H}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$
- 2.) $2\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}^* \text{ (vagy } \text{CH}_3^*) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7^* + \text{H}_2 \text{ (vagy } \text{CH}_4)$ a.) $\text{C}_4\text{H}_7^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^*$
 b.) $\text{C}_2\text{H}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$

20. ábra: A fő olefin-komponensek koncentrációjának változása a reaktor hossza mentén



A 2-metil-butén-2-t illetően is vezet egy út az etilén képződéséhez:

- 3.) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3 + \text{H}^* \text{ (vagy } \text{CH}_3^*) \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{C}^*\text{-CH}_3 + \text{H}_2 \text{ (vagy } \text{CH}_4)$
 $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{C}^*\text{-CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3^*$; $\text{C}_2\text{H}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$

Amint az ábra mutatja, a butén-1 képződése és bomlása a reaktor első harmadában egyensúlyban van; a középső harmadban a képződés dominál, miáltal egy járulékos etilén-forrás jön létre. Ez kinetikai szempontból logikus, mivel a butén-1 képződik a gyökök rekombinációja során, míg a butén-2 csak bomlik a hidrogén-elvonás és a gyök-rekombináció során. Az említett három vegyület viselkedése – a fentiek alapján – magyarázatot ad az etilén enyhén emelkedő hozamára az alapanyag olefin-tartalmának növekedésével. A dologhoz tartozik az is, hogy a butén-1 és butén-2 bomlásához szükséges aktiválási energia 40-45 kJ/mól értékkel kisebb, mint a n-bután bomlásának esetében. A butén-1 pedig nulla energiával képződik a gyök-rekombináció során. A 2-metil-butén-1 fokozatos „eltűnése” pedig a bomlási és hidrogén-elvonó reakciók következménye.

A 20. táblázatban az is jól látható, hogy 5% alatti olefin-tartalom esetében még nem jelentős mértékű a kokszképződés, ill. annak változása; 10% fölött viszont a folyamat felgyorsul. Fentieket irodalmi adatok is alátámasztják [37-41].

III.3. A modell alkalmazása más bontókemencék vizsgálatához

III.3.1. C4/C5-elegy krakkolása hagyományos benzinbontó kemencében

A jelen dolgozatban vizsgált kemence akkori állapota, valamint a kapott eredmények alaposan indokolták annak szükségességét is, hogy megvizsgáljam a C4/C5-alapanyag más kemencében történő bontásának lehetőségét is (ahogy azt az előzőekben már említettem, a vizsgált kemence tervezési kilépő hőmérséklete – ezáltal az etilénhozam is - ehhez az alapanyaghoz mérten az ipari gyakorlatban szokatlanul alacsony). A hagyományos benzinbontó kemencék radiációs csövei mintegy ötször hosszabbak és átmérőjük is nagyobb. Ezáltal nagyobb a tartózkodási idő, ami az alapanyag nagyobb mértékű konverzióját eredményezi. A modellben tehát megváltoztattam a geometriai adatokat és alkalmaztam az elkészített reakcióhálót a kinetikai paraméterekkel. A feltételezések szerint tehát nagyobb konverziót és nagyobb termékhozamokat kellett elérni a régi típusú kemencében. Fontos volt annak tisztázása is, hogy az általában 19 t/h terheléssel üzemelő vizsgált kemence (F1021) helyettesíthető-e egyetlen benzinkemencével, aminek a maximális terhelése 16 t/h. Mivel a nagyobb konverzió következtében a visszakeringetett áramok egyensúlya várhatóan alacsonyabb értéken fog stabilizálódni, a megoldás elképzelhetőnek látszott.

Bár annak maximális terhelése lényegesen kisebb (9 t/h), az összehasonlítást az etán-bontó kemence esetében is elvégeztem. A három kemence termékhozamainak összehasonlítását három különböző kilépési hőmérsékleten, az alapanyag azonos telítetlen-tartalma (15,27%) és a gőz/szénhidrogén arány változatlanul hagyása mellett végeztem el. A 21. táblázatban a CF1 az eredetileg vizsgált, C4/C5-elegyet bontó kemencét, a CF2 a hagyományos benzinbontó kemencét, míg a CF3 az etán-bontó kemencét jelöli.

21. táblázat: *A termékhozamok összehasonlítása három különböző tartózkodási idejű bontókemencében*

	COT=835°C			COT=840°C			COT=845°C		
Termékhozamok, m/m%	CF1	CF2	CF3	CF1	CF2	CF3	CF1	CF2	CF3
Metán	17,52	22,63	20,44	17,82	23,02	20,81	18,12	23,40	21,15
Etilén	31,18	33,92	35,36	32,39	34,91	36,42	33,28	35,89	37,40
Propilén	19,47	18,00	18,12	19,04	17,44	17,62	18,69	16,86	17,12
n-bután (maradék)	8,24	4,71	5,73	7,35	4,06	4,97	6,67	3,45	4,29
Benzol + toluol	2,34	3,92	3,29	2,42	3,98	3,36	2,47	4,05	3,41
Koksz (elméleti)	0,018	0,023	0,025	0,021	0,025	0,028	0,022	0,027	0,031
U (kcal/h*m ² *C°)	48,65	58,73	45,14	49,97	59,29	45,69	50,52	59,84	46,21

Ahogy azt várni lehetett, a n-bután magasabb konverziója érhető el mind a benzinbontó (CF2), mind az etánbontó (CF3) kemencében, mint az eredetileg erre tervezett, általam vizsgált (CF1) kemencében. Ugyanazon kilépési hőfokon a CF2-ben 7%-kal, a CF3-ban 11%-kal magasabb etilénhozam érhető el. Bár a kokszképződési ráta mindkét kemencében nagyobb, mint a CF1-ben (21-, ill. 32%-kal), a képződött koksz ötször nagyobb felületen rakódik le a CF2-ben és tízszer nagyobb felületen a CF3-ban. Figyelembe véve a tartózkodási idők közötti különbségeket is, 35-40%-kal hosszabb futamidők várhatók mind a CF2, mind a CF3 esetében, ha a magas telítetlen-tartalmú C4/C5-elegyet ezekben a kemencékben krakkolnánk. A propilén hozama kis mértékben ugyan, de csökkenne az említett esetben. Problémát jelenthetne viszont a magasabb metánhozam a nyersgáz-kompresszor terhelésénél, ami normál üzemvitel esetén mindig a maximum közelében van. A céltermékek hozamának összege (21. ábra) is indokolja ennek az alternatívának a részletes vizsgálatát. Hozzá kell

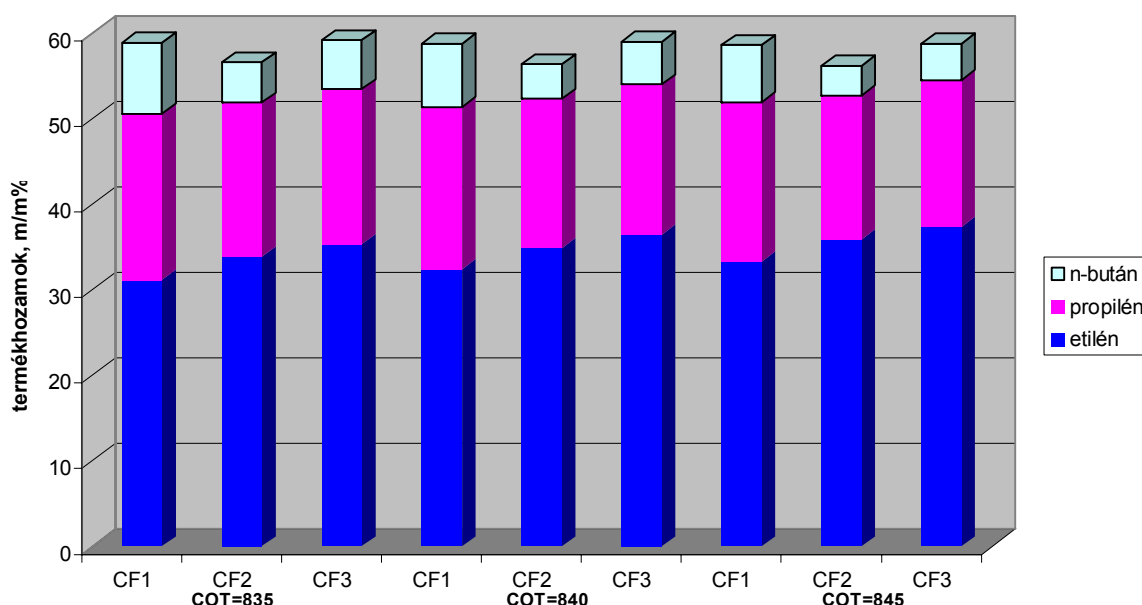
tenni azonban, hogy az etánbontó kemence jóval kisebb kapacitása miatt csak a CF2 lehet valós alternatíva.

Ahogy azt az előzőekben már bemutatam, a kokszképződési ráta jelentős mértékben csökkenthető, ha az alapanyagba vásárolt, telítetleneket nem tartalmazó szénhidrogéneket keverünk. Ennek a lehetőségnek a kihasználása vonzó lehet abban az esetben is, ha a vizsgált elegyet a CF2 és CF3 kemencék valamelyikében bontanánk.

A fentebb vázolt opció részletesebb vizsgálatához azonban két dolog még feltétlenül szükséges. A CF2 kemence esetében meg kell vizsgálni a kemence konvekciós zónájának, ill. a csövek anyagának hőterhelését. A vegyipari benzin ugyanis folyadék halmazállapotban érkezik a zónába, amit a füstgázok hője először elpárologtat. Erre a hőmennyiségre a gázalakban érkező C4/C5-elegy esetében nincs szükség, tehát a zónában várhatóan és tartósan magasabb hőmérséklet jönne létre. Másodszor – ahogy azt az előzőekben már taglaltam – az alapanyag magasabb konverziója miatt a visszakeringtetett anyagáramok mennyisége kisebb lenne. Ez természetesen függ az alkalmazott kilépési hőmérséklettől, a többi kemencében bontott alapanyagok minőségétől, valamint a vásárolt alapanyagok mennyiségétől is. Ennek eldöntéséhez részletesebb, tervezői szintű számítások szükségesek.

A gyár vezetésének azt a javaslatot tettem, hogy építsék ki a szükséges vezeték- és szabályzó-rendszert két benzinbontó kemencéhez is, mert ez a megoldás látszik gazdaságosabbnak. Figyelembe vettem azt is, hogy a vizsgált F1021 kemence üzeme a gyakorlati tapasztalatok szerint stabilabb és futamideje hosszabb, ha nem C4/C5, hanem benzin bontására használjuk.

21. ábra: *A céltermékek és a maradék n-bután hozamának alakulása három különböző tartózkodási idejű kemencében*

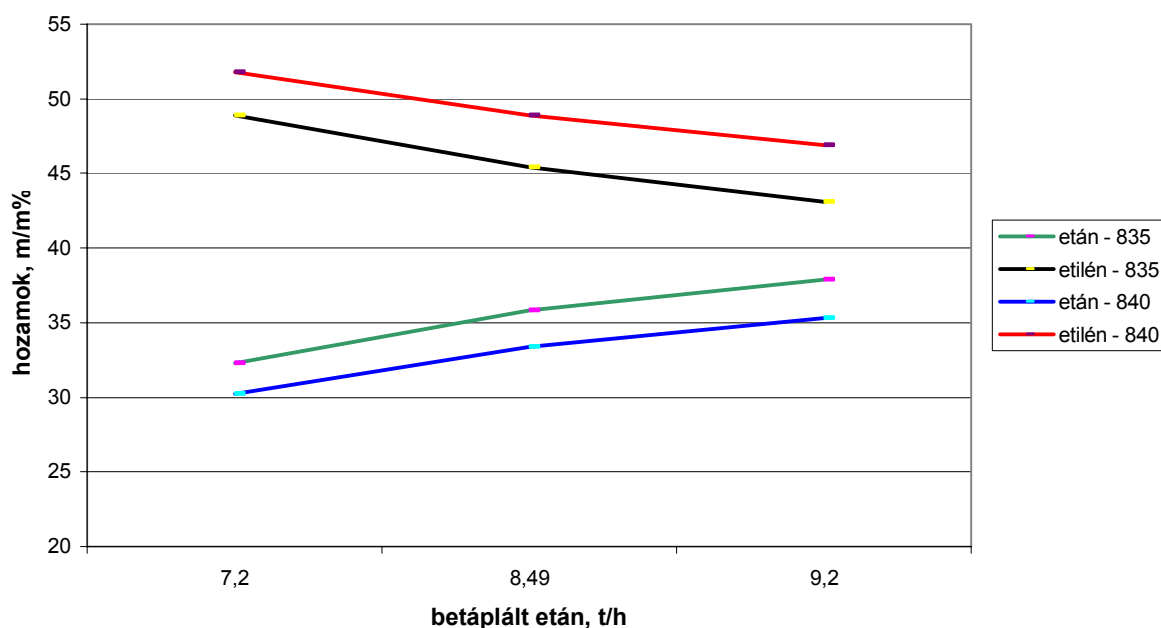


III.3.2. Etánt bontó kemence modelljének elkészítése

A TVK Olefin 1 gyár alapanyag-szerkezetének és kemence-konfigurációjának vizsgálata során vetődött fel, hogy a szétválasztás után visszakeringtetett etán re-pirolízise gazdaságosabb módon is megoldható. Ez azt jelenti, hogy az etánt bontó kemence terhelése a jelenlegi paraméterekkel túlságosan nagy; a viszonylag alacsony konverzió miatt a rendszer önmagát gerjeszti, vagyis az etán a rendszerben feldúsul. Ilyenkor a felesleget a fűtőhálózatba adják,

vagyis fűtőgázként hasznosul. A problémát fokozza, hogy az un. könnyű gázok mennyiségének növekedése növeli a nyersgáz-kompresszor terhelését is, ami egyébként is a maximum közelében üzemel. A problémák megoldására többféle lehetőség is kínálkozik: lehet növelni az etán bontásának szigorúságát, lehet csökkenteni a kemence terhelését (a „felesleget” folyamatosan fűtőgázként használva vagy benzinnel együtt bontva egy másik kemencében) vagy együtt krakkolni az etánt a C4/C5-eleggyel. Az általam végzett vizsgálatok annak meghatározására terjedtek ki, hogy a kemence milyen terhelésénél érhető el a maximális óránként etilén-hozam (tartva a jelenlegi paramétereket), valamint arra, hogy milyen paraméter-változtatások szükségesek a termékhozamok és a konverzió olyan mértékű növeléséhez, hogy az etán ne dúsuljon fel a rendszerben. Az etánt bontó kemence vizsgálatához nemcsak a radiációs csövek geometriai adatait változtattam meg, hanem megvizsgáltam az etán bontásánál érintett reakciók kinetikai paramétereit is. Ezeket hozzá kellett hangolni a gyakorlatban mért hozam-adatokhoz is. A folyamat végén a szimulátor elfogadható pontossággal ($\pm 0,2\%$) reprodukálta a mért hozam-adatokat. Az általam számított optimális terhelési szintet visszaigazolták a fentebb említett tanácsadó cég számításai is. A 22. ábra tanúsága szerint a terhelés növekedése az etilén-hozam egyenletesen csökken, a maradék etán mennyisége pedig egyenletesen nő a betáplált etán mennyiségének növekedésével. Az óránkénti maximális etiléntermelés (t/h) viszont a jelenlegi maximális terhelési szint alatt (9,5 t/h) érhető el. Számításaink szerint ez az érték 8,7-8,8 t/h terhelési szinten van. A maximális és az optimális terhelési szint közötti különbség viszont olyan kicsi, hogy ezt a mennyiséget nem lenne gazdaságos egy másik kemencében együtt bontani pl. benzinnel, vagy C4/C5-tel. Emellett a kis mennyiség egyenletes betáplálása szabályzási problémákat is okozna akkor is, ha csak egy csőkiágba vezetnénk be. A kiépítendő vezeték és szabályzó-szervek pedig beruházási költséget is jelentenek. A megoldást a kemence kilépő hőmérsékletének emelése jelentené, ahogy azt a 22. ábra szemlélteti. 840°C-os kilépő hőmérsékleten 4%-kal kevesebb etán maradna a kilépő anyagáramban és az etilén hozama is 4%-kal növekedne. Az üzem

22. ábra: Az etánt bontó kemence etilén-hozamának és konverziójának alakulása a terhelés függvényében



jelenleg mérlegeli az ezzel kapcsolatos javaslatom elfogadását. A javaslat elfogadása ellen szól, hogy szabályzástechnikai szempontból kényelmesebb egy viszonylag stabil mennyiséget adagolni, mint egy ingadozót. Másrészt, a kokszképződési ráta már 840°C-on is olyan mértékben növekedne, hogy jelentősen lerövidíthetné a futamidőt. A 22. táblázatban együtt látható az etilén hozama, a maradék etán aránya és a kokszképződési ráta három különböző kilépési hőmérsékleten és két különböző terhelési szinten. Jól látható, hogy a COT 845°C-ra való emelése – különösen egy magasabb terhelési szinten – már komolyan veszélyeztetné a kemence futamidejét. Véleményem szerint azonban már 840°C-on is egy alacsonyabb terhelési szint állna be; a technológiai gőz mennyiségének kismértékű növelésével pedig el lehetne érni egy elfogadható futamidőt is.

22. táblázat: *Az etánt bontó kemence etilén-hozamának összehasonlítása különböző terhelések és kilépési hőmérsékletek esetében*

Etán alapanyag, t/h → COT, °C → Hozamok, s% ↓	8,5 835	9,2 835	8,5 840	9,2 840	8,5 845	9,2 845
Etilén	45,4	43,1	50,2	47,1	56,5	52,1
Etán (maradék)	35,8	37,9	31,2	33,8	26,0	27,8
Koksz	0,0059	0,0063	0,0087	0,0092	0,0101	0,0121

Az ipari gyakorlat szerint is, az etán bontása ilyen alacsony hőmérsékleten teljesen szokatlan. A leggyakrabban 850°C körüli, vagy még magasabb kilépési hőmérsékletekkel lehet találkozni – igaz, hogy más típusú, modernebb kemencékben. A kinetikai megfontolások is ezt támasztják alá, hiszen a C-C kötés felhasadásához a nyílt láncú alkánoknál az etán esetében szükséges a legtöbb energia.

III.4. Optimalizálási vizsgálatok

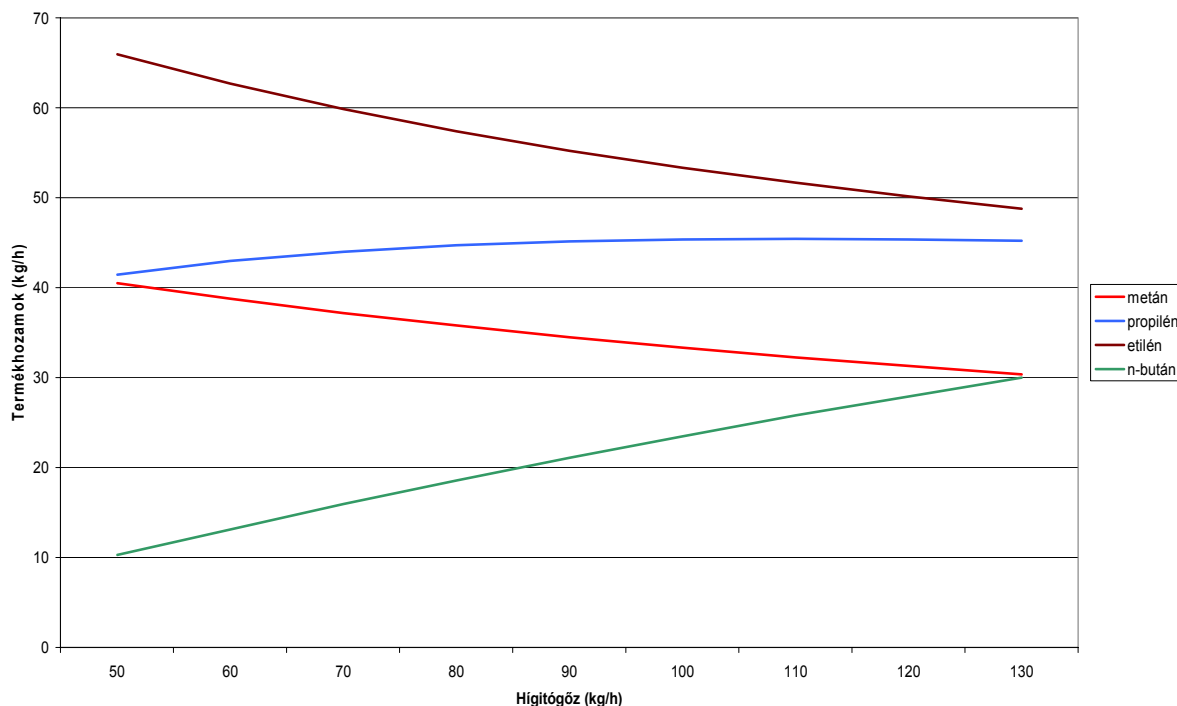
Az optimalizálási vizsgálatok elvégzése előtt mindenképpen célszerű olyan elemzéseket is végezni, amelyek során arra keressük a választ, hogy a céltermékek hozamai mennyire érzékenyek a különböző üzemi paraméterek változtatására. A termikus krakkolás esetében ezek a gőz/szénhidrogén arány, a kemence kilépési hőmérséklete és esetleg a kemence alapanyag-terhelése. Ez utóbbit azonban csak ritkán van mód korlátozni. A propilénhozam maximuma mindenképpen a kemence tervezési kilépő hőfoka alatt van – ennek pontos meghatározása az optimalizálási vizsgálatok egyik célja. Fontos még az alapanyag lehető legnagyobb konverziójának elérése, mert a céltermékek hozamainak növelésén túlmenően ezáltal a visszakeringetett anyagáramok mennyisége is csökkenthető. Az optimális gőz/szénhidrogén arány beállítása több szempontból is kiemelt jelentőségű: az arány növelése növeli a futamidőt és a céltermékek hozamát is, de csökkenti a kemence terhelhetőségét és növeli a fajlagos energia-felhasználást is.

III.4.1. Érzékenységi elemzések

A hígítógőz mennyisége normál üzemben 90 kg/h körüli értéken van csövenként, a kemence terhelésétől függően. Első lépésben tehát azt vizsgáltam, hogy a gőz mennyisége milyen hatással van a termékhozamokra. Amint az a 23. ábrán látható, az etilén és a metán mennyisége a gőz mennyiségének növelésével csökken, míg az elbontatlan n-butáné növekszik (a propilén hozamára bizonyos érték fölött nincs hatással). Ezért a gőz mennyiségét mindig a lehetséges minimumon kell tartani – egészen addig kell csökkenteni, ameddig a

kemence futamidejének rövidülése még elfogadható. Ahogy az előző fejezetekben láttuk, a gőz mennyisége a tervezési érték kb. 20%-ával még csökkenthető anélkül, hogy a futamidő jelentősen rövidülne. Ezen túlmenően, a gőz mennyiségének csökkentése jelentős energiamegtakarítást is eredményez. A következő lépésben a kilépő hőmérséklet termékhozamokra gyakorolt hatását vizsgáltam.

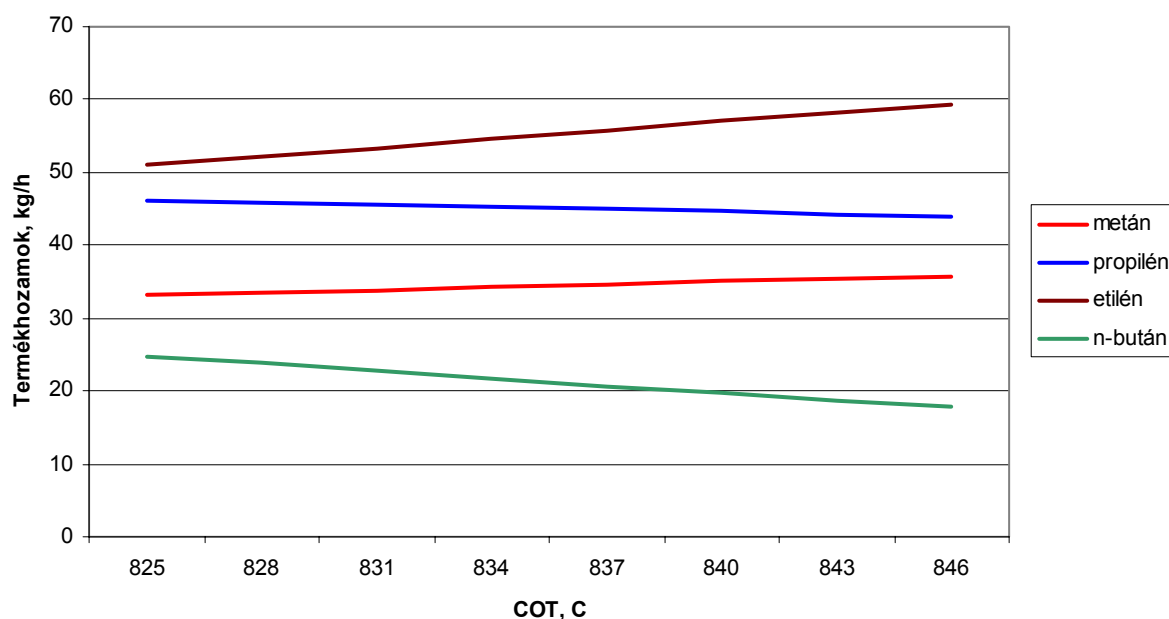
23. ábra: A termékhozamok változása a hígítógőz mennyiségének függvényében



Ahogy az várható volt, a magasabb kilépő hőmérséklet növeli az etilén hozamát és a n-bután konverzióját (a metán hozama is enyhén emelkedik). A gyakorlati mérési eredményekkel is megegyezően, a propilén-hozam maximuma 825°C körül van – ennél magasabb kilépési hőmérsékleten folyamatosan csökken (24. ábra). Ahogy a gőz csökkentésének, a COT emelésének is a kemence futamidejének rövidülése szab határt, aminek a COT esetében a magasabb kokszképződési ráta az oka. A következő lépés a hígítógőz és a kilépési hőmérséklet együttes hatásának vizsgálata volt a különböző termékek hozamaira. A 25. ábra az etilénhozam alakulását mutatja. Az ábra tanúsága szerint a hozam a COT emelésével gyakorlatilag lineárisan emelkedik, függetlenül az alapanyaghoz adagolt gőz mennyiségétől. A propilén hozamára ugyanez fordított előjellel igaz, bár az összefüggés nem lineáris és a változások is szűkebb tartományt érintenek (26. ábra).

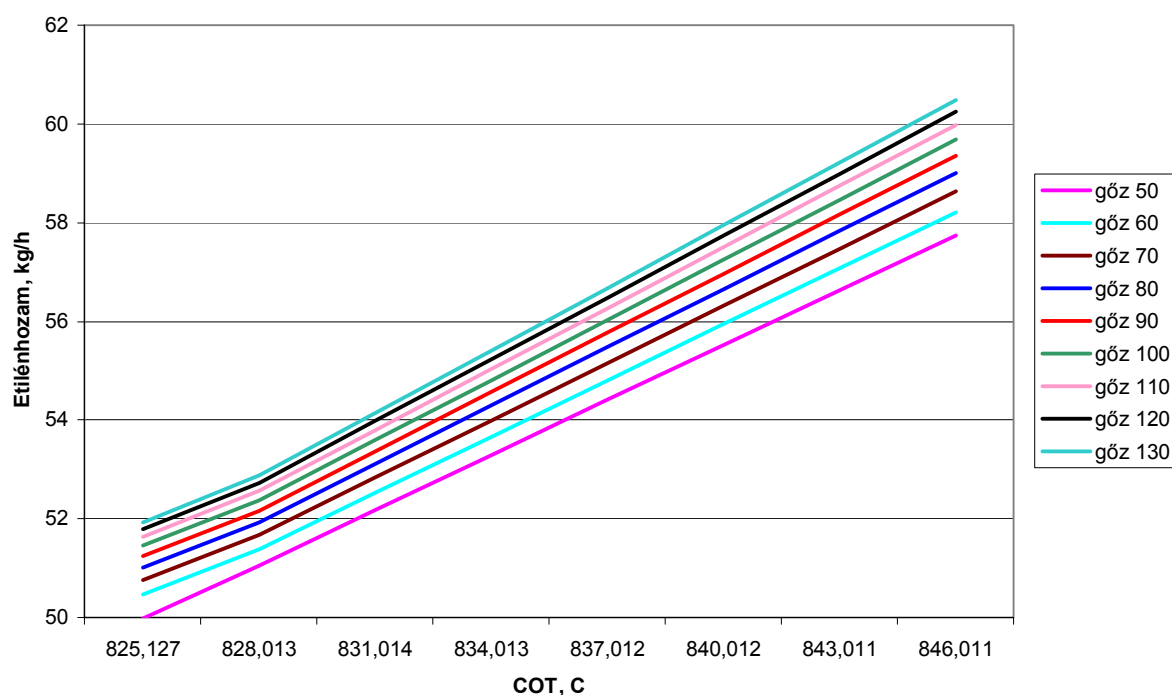
Az energetikai összefüggések elemzéseként megvizsgáltam a hő-átszármaztatási tényező (U) alakulását a kilépési hőmérséklet és a hígítógőz mennyiségének függvényében. Amint az a 27. ábrán látható, az U a COT és a gőzmennyiség növelésével egyaránt arányosan növekszik. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a reakcióelegynek a kívánt hőmérsékletre történő felhevítése kisebb mennyiségű hígítógőz használata esetén kevesebb tüzelőanyag felhasználását igényli.

24. ábra: A kilépő hőmérséklet (COT) hatása a termékhozamokra

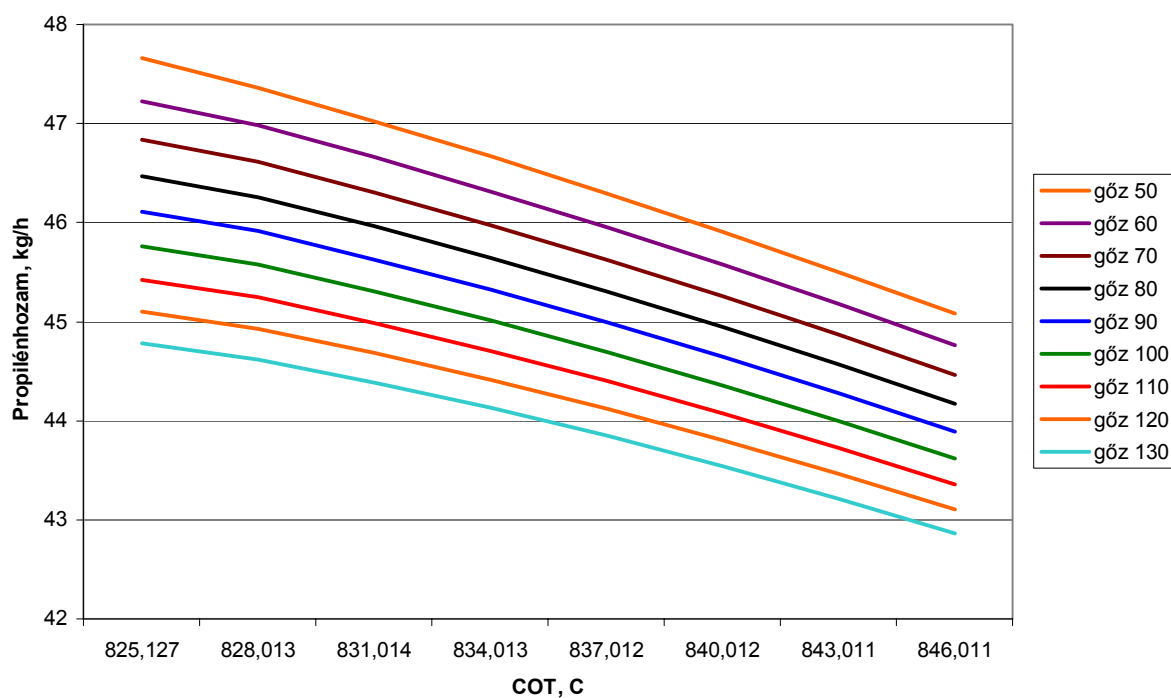


Az érzékenységi vizsgálatok során elemeztem még a kokszté képződésének mértékét a kilépési hőmérséklet és a hígítógőz mennyiségének függvényében is, de az előző fejezetekben leírtakon túlmenően a vizsgálatok új összefüggéseket nem tártak fel. A kapott eredmények alapján kezdtük el az optimalizáló vizsgálatokat, melyek célja a maximális etilénhozam elérése volt.

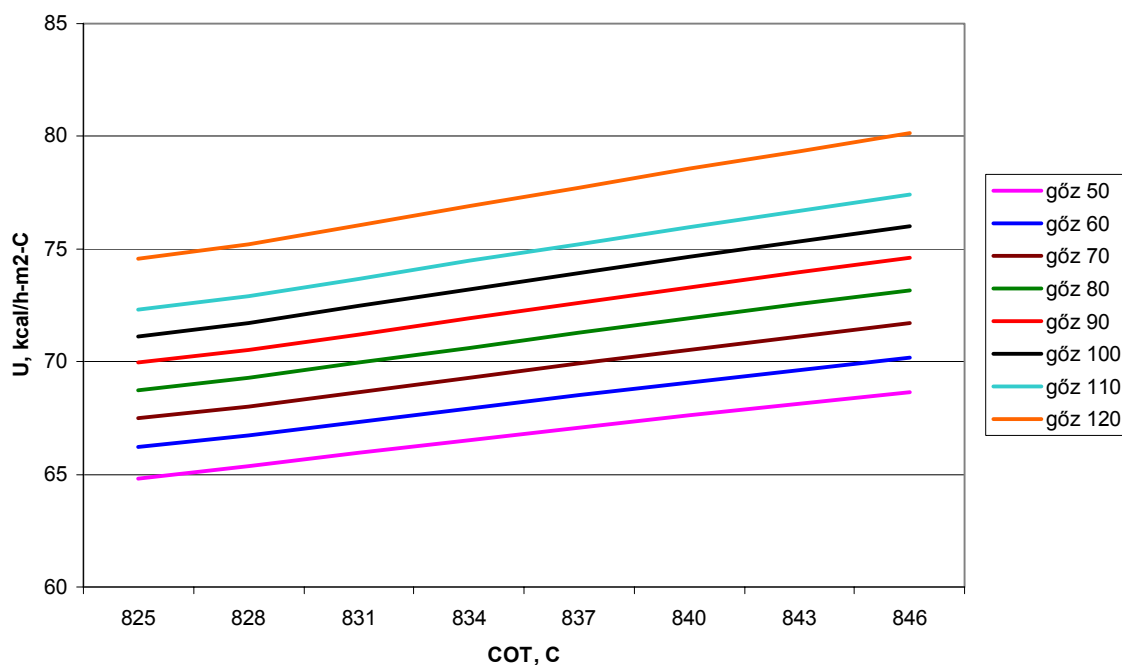
25. ábra: Az etilénhozam alakulása a COT emelésével különböző hígítógőz mennyiségeknél



26. ábra: A propilénhozam alakulása a COT és a gőz mennyiségének függvényében



27. ábra: A hő-átszármaztatási tényező (U) alakulása a COT és a gőzmennyiség függvényében

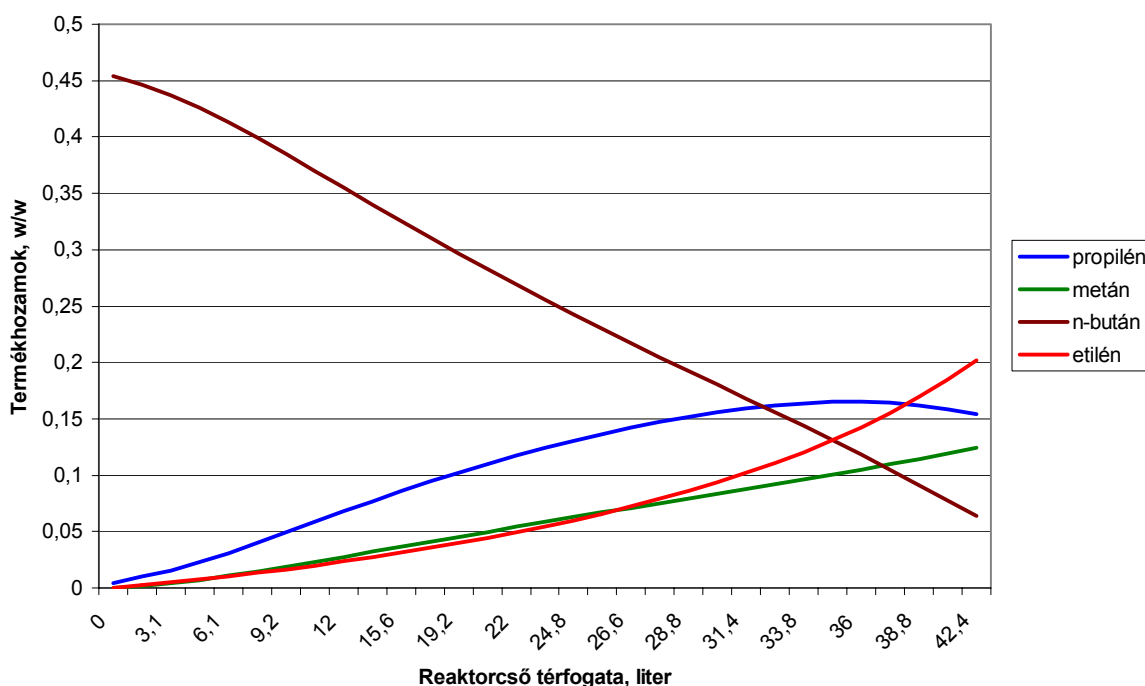


III.4.2. Az optimális üzemi paraméterek meghatározása

A vizsgálatok célfüggvényét minden esetben a maximális etilénhozam elérésében jelöltem meg. Független változóként a hígítógőz mennyiségét és a kemence kilépési hőmérsékletét

adtam meg a szimulátornak. Korlátként pedig a kokszképződés mértékét, vagyis a kemence futamidejét jelöltem meg.

28. ábra: Egyes termékek hozamainak és a n-bután konverziójának alakulása



Amint az a 28. ábrán látható, a metán és az etilén hozama a hőmérséklet emelkedésével (ami a reaktor hossza mentén folyamatosan emelkedik) folyamatosan növekszik. A metán esetében a növekedés szinte lineáris, míg az etilénél a reaktor utolsó harmadában exponenciálissá válik. A propilén hozama a kilépés előtt éri el a maximumot, míg a n-bután fogyása a reaktor teljes hossza mentén egyenletes. Az optimalizáló program a kemence kilépési hőmérsékletét 834,8°C-ban, míg a hígítógáz mennyiségét 90,8 kg/h-ban jelölte meg – a jelenlegi kokszképződési ráta korláta mellett. A 23. sz. táblázat azt mutatja, hogy a futamidő (kokszképződés) korlátjának szigorítása, ill. enyhítése hogyan változtatja meg az optimális üzemi paramétereket és az azokhoz tartozó termékhozamokat.

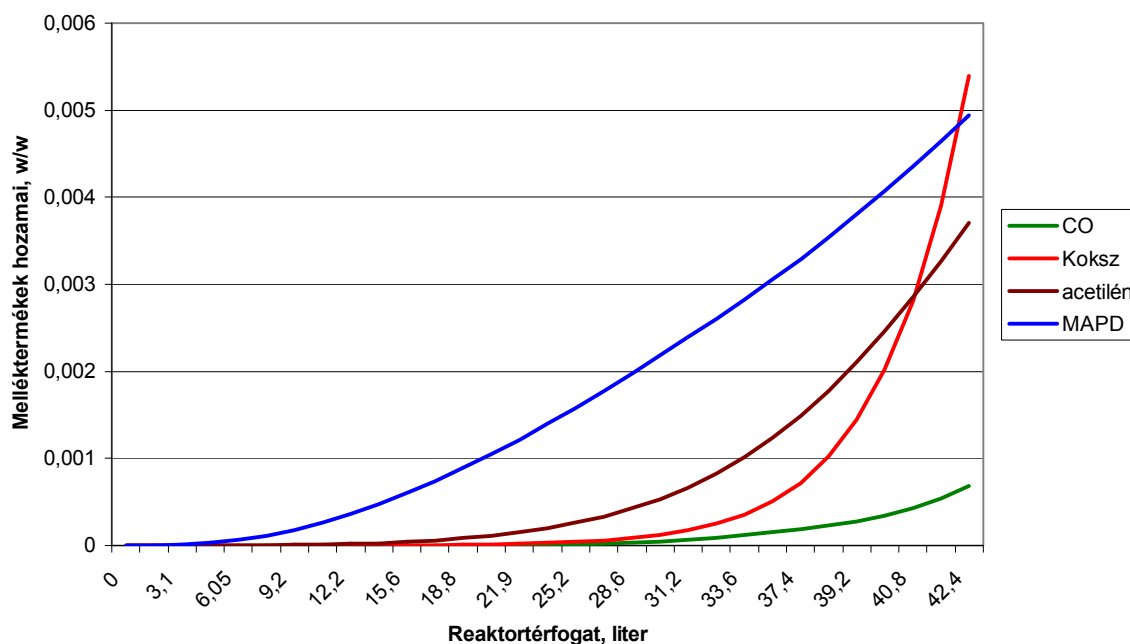
23. táblázat: A futamidő korlátjának hatása az optimális üzemi paraméterekre és a céltermékek hozamaira

Koks, %/paraméter ill. termék	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	0,011
Max. kilépési hőfok, °C	820	824	829	834	837	840	843
Hígítógáz, kg/h	85	87,5	90	91,5	93	96	100,1
Etilén, s%	25,9	27,4	28,4	29,3	30,2	30,8	31,1
Propilén, s%	23,3	22,8	22,6	22,3	22,1	21,7	21,4
Maradék n-bután, s%	12,1	11,3	10,0	9,3	8,7	8,4	8,1

A táblázatban jól látható, hogy a korlát szigorításával (a kokszképződési ráta csökkentése) az optimális kilépési hőmérséklet folyamatosan csökken, csökkentve ezzel a céltermék hozamát is. Jól láthatóan ez az ára a megnövelt futamidőnek. A hőmérséklet, vagyis a megengedett kokszképződés növekedésével egyidejűleg növelni szükséges a hígítógáz mennyiségét is. A propilén hozama 820°C fölött már folyamatosan csökken. A n-bután konverziója a COT emelkedésével természetesen folyamatosan növekszik. Jelenleg a normál üzemi COT 835°C,

a csövenként adagolt gőzmennyiség pedig 90-91 kg/h. A kemence csöveinek állapotával és a tervezéssel kapcsolatban felvetődött kérdéseket az előző fejezetekben már tárgyaltuk.

29. ábra: *A melléktermékek képződési rátája a reaktor hossza mentén*



A fenti táblázat adatainak részletes elemzéséhez a melléktermékek hozamai alakulásának nyomon követése is szükséges a reaktor hossza mentén (29. ábra). Jól látható, hogy ezek közül leghamarabb a metil-acetilén és a propadién (MAPD) képződése indul meg, amit az acetilén követ exponenciálisan növekvő sebességgel. A koks képződése ezen vegyületek – elsősorban az acetilén – megjelenését követően rohamosan növekszik, különösen a reaktorhossz utolsó negyedében. A CO képződése értelemszerűen a koks megjelenése után kezdődik. Mivel az acetilének képződését nem lehet visszaszorítani, ezek további elbomlását kell megakadályozni. Ennek érdekében adagolnak kéntartalmú vegyületeket (DMDS) a reakcióelegyhez, hogy csökkentsék a cső fém anyagainak az acetilének bomlására gyakorolt katalitikus hatását – ahogy erről az előző fejezetekben már szó esett. Mivel a hőmérséklet a reaktor hossza mentén folyamatosan növekszik, látható, hogy a kilépési hőmérséklet (COT) csökkentésével is jelentősen vissza lehet szorítani a koks képződését, vagyis növelni lehet a futamidőt. A CO a C2-hidrogénező reaktor működése szempontjából még elfogadható mértékben van jelen.

A radiációs csövek tervezett cseréjét követően a modellt ismét hozzá kell majd hangolni a kemence aktuális állapotához, mivel mind a hőátadás, mind pedig az áramlás feltételei várhatóan meg fognak változni.

ÖSSZEFOGLALÁS – Következtetések, további alkalmazási lehetőségek

A jelenkor követelményeihez, valamint a gazdasági átalakulás igényeihez igazodva növekvő jelentőségük van az ipari technológiákat tudományos mélységgel elemző tevékenységeknek, melyek célja az intenzív fejlesztési lehetőségek feltárása, vagyis a gazdasági hatékonyság és a profitabilitás növelése. Ennek lehet hatékony eszköze a technológiai folyamatok modellezése és szimulációja és az ott kapott eredmények gyakorlati alkalmazása. Ez utóbbi a tervezés fázisától a már működő folyamatok optimalizálásáig terjedhet ki.

Jelen dolgozat keretében egy C4/C5-elegyet krakkoló kemence modelljét készítettem el a bontás folyamatának szimulációjához. A kemencében lejátszódó kémiai reakciók rendszerét – a hozzájuk tartozó kinetikai paraméterekkel együtt – a szakirodalomban publikált adatok segítségével, valamint az azonos típusú reakciókra érvényes hasonlósági szabályok alkalmazásával készítettem el. Ezt követően a paramétereket hozzáhangoltam a gyakorlatban mért hozam-eredményekhez. Az így kapott modell az elvárt pontossággal reprodukálta a hozam-adatokat, követve az alapanyag-összetételben és a paraméterekben bekövetkezett változásokat.

Ezt követően technológiai elemzések sorát végeztem el, amelyben meghatároztam a vizsgált kemence optimális üzemeltetési paramétereit és jeleztem az alapanyag összetételében bekövetkező változások irányát és mértékét. A következő lépésben olyan elméleti alapanyag-összetételeket vizsgáltam, melyek – bár jelenleg még nem fordulnak elő az üzem gyakorlatában – a jövőben kisebb műszaki átalakításokkal létrehozhatók, ha azt gazdasági indokok is alátámasztják. Végül megvizsgáltam a szóban forgó alapanyag más kemencében történő bontásának lehetőségét, valamint egy túlnyomó részben etánból álló elegy bontásának körülményeit és az azt bontó kemence optimalizálásának lehetőségeit is.

Összességében elmondható, hogy a modell minden esetben jól reprodukálta a gyakorlati mérési eredményeket, valamint – az elméleti esetekben – a tanácsadó cégek által készített modellekkel összehasonlítva is kiállta a próbát. Ez azt jelenti, hogy az elkészített modell alkalmas lehet további, a termelő üzem által igényelt technológiai elemzések elvégzésére is. A további fejlesztési és alkalmazási lehetőségeket tekintve három dolog látszik ígéretesnek. Az első az on-line adat-lekérdezés és feldolgozás lehetősége, ill. annak megvalósítása. Ehhez a gyárban a szükséges hardware rendelkezésre áll, de a modell általi direkt hozam-vezérlés megvalósításához további finomítások, elemzések szükségesek. A másik lehetőség a modell beépítése olyan gazdasági optimalizáló programokba, ahol a termékhozamokhoz kapcsolódó gazdasági eredmények közvetlen módon számíthatók. Ez az út is járhatónak látszik, mert a költségek és bevételek ismert algoritmusok szerint számíthatók. A harmadik fejlesztési lehetőség a benzint és gázolajat bontó kemencék modelljeinek az elkészítése. Ez az út látszik a leghosszabbnak, mivel ehhez a reakció-csoportosítási algoritmusok igen alapos ismerete szükséges, ami közvetett módon igényli matematikus és informatikus kollégáknak a kutatási programban való részvételét is. Következésképpen, az ilyen nagyságrendű programot csak vállalati szintű együttműködéssel és támogatással – és nem utolsó sorban az oktatási intézmények valamelyikének közreműködésével – lehet megvalósítani. Fontos megjegyezni, hogy az ilyen modelleket az azokat birtokló világcégek hosszú évek alatt, széleskörű team-munkával készítették el. Arról nem is szólva, hogy a jól felszerelt és minden szempontból támogatott intézetek jóval alkalmasabb terepei a kutatómunkának, mint egy termelő üzem. A várható nehézségek ellenére mindhárom lehetőség realizálását tervezem.

JELMAGYARÁZAT

a dolgozatban előforduló legfontosabb jelölésekhez:

r – a kémiai reakció sebessége

k – a reakció sebességi állandója

C_i – az i komponens koncentrációja

t - tartózkodási idő

ΔG^0 - a reakció szabad energiájának változása standard állapotban

R - az egyetemes gázállandó

T - az abszolút hőmérséklet

E és A - az Arrhenius-féle aktiválási energia ill. pre-exponenciális faktor

ΔS - az alapanyag termékké történő átalakulását kísérő entrópia-változás

k_B - a Boltzmann-állandó

h - a Planck-féle állandó

ΔS^{0*} - az aktivált komplexek és reagensek entrópiái közötti különbség

ΔH^{0*} - az aktivált komplexek és a reagensek entalpiái közötti különbség

ΔV^{0*} - a standard aktiválási térfogat

E_0 - egy termikusan semleges reakció aktiválási energiája

l - a csőreaktor hosszanti koordinátája

U - a globális hő-átszármaztatási tényező a reaktorcső külső felületétől a reakcióelegyig

d - a reaktorcső belső átmérője

F_g - az időegység alatt betáplált alapanyag mennyisége

f – a súrlódási tényező

ρ_g - az áramló gázelegy sűrűsége

C_{pg} - a bontott gáz átlagos fajhője

Q_g - a reakcióhő

λ_w - a csőfal hővezető képessége

COT – a radiációs csőből kilépő gázelegy hőmérséklete

XOT – a radiációs csőbe belépő alapanyag hőmérséklete

DMDS – dimetil-diszulfid

PUBLIKÁCIÓK, ELŐADÁSOK

Folyóirat cikkek

1. T. Gál – B. G. Lakatos: Modeling and Simulation of Steam Crackers (2003). *Petroleum and Coal*. Vol. 45, 2003/3-4. 96-98.
2. Gál Tivadar – Lakatos G. Béla: Krakkoló kemencék matematikai modellezése és számítógépes szimulációja (2004). *Magyar Kémikusok Lapja*, 2004/9. 305-310.
3. Gál Tivadar: Modellezés és szimuláció – a technológiai elemzések hatékony eszközei az olefingyártásban. *MOL Szakmai Tudományos Közlemények*. 2005/1. 109-131.
4. T. Gál – B. G. Lakatos: Industrial scale modeling of a hydrocarbon gas-mixture cracking furnace. *Applied Thermal Engineering*. 2007, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2007.03.020.
5. T. Gál – B. G. Lakatos: Parameter optimization on basis of modeling and simulation in case of an industrially operated hydrocarbon gas-mixture cracking furnace. *Chemical Engineering and Processing*. 2007, doi:10.1016/j.cep.2006.11.014.

Konferencia kiadványok

1. Gál Tivadar: Pirolízis szimulációs modellek alkalmazási lehetőségei az etilénygyártásban. *Műszaki Kémiai Napok '03*. KE Műszaki Kémiai Kutató Intézet. Veszprém, 2003. pp. 448-455.
2. Tivadar Gál – Béla G. Lakatos: Modeling and Simulation of Steam Crackers. European Congress of Chemical Engineering, 2003. szeptember.
3. Tivadar Gál – Béla G. Lakatos: Modeling and Simulation of Steam Crackers. *microCAD 2004. International Scientific Conference. Miskolci Egyetem Innovációs és Technológia Transzfer Centruma. Miskolc, 2004. 119-123*
4. Gál Tivadar – Lakatos G. Béla: Pirolízis kemencék matematikai modellezése és számítógépes szimulációja. *Műszaki Kémiai Napok '04. Műszaki Kémiai Kutató Intézet. Veszprém, 2004. 331-334*
5. Gál, T., Lakatos, B. G.: Modeling and Simulation of Steam Crackers. *European Symposium on Computer-Aided Process Engineering – 14. ELSEVIER, 2004. Vol. 18. 655-660*
6. Tivadar Gál – Béla G. Lakatos: Modeling and Simulation of Steam Crackers. *10th International Summer School of Chemical Engineering. Bulgarian Academy of Sciences, 2004. 222-225.*
7. Gál Tivadar – Lakatos G. Béla: Kinetikai paraméterek meghatározása egy C4/C5-elegy krakkolása esetén. *Műszaki Kémiai Napok '05. Műszaki Kémiai Kutató Intézet. Veszprém, 2005. 67-70.*
8. Gál Tivadar: Cracking furnace parameter optimization on basis of modeling and simulation. *Interfaces '05 International Conference. Hungarian Chemical Society*
9. Gál Tivadar: Cracking furnace parameter optimization on basis of kinetic models. *42th International Petroleum Conference. MOL-SLOVNAFT-VURÚP*

Előadások

1. Veszprémi Műszaki Kémiai Napok 2003: Pirolízis szimulációs modellek alkalmazási lehetőségei az etilénygyártásban /Veszprém, 2003. április/
2. ECCE4 /European Congress Of Chemical Engineering/ : Modeling and simulation of

- steam crackers /2003.szeptember 20-25, Granada - Spanyolország/
3. IPC 41 /International Petroleum Conference/ : Mathematical modeling and computer simulation in olefin production /2003.október 6-8, Bratislava – Szlovákia/
 4. A Magyar Kémikusok Egyesülete tiszaujvárosi rendezvényén: A folyamatok optimalizálásának lehetőségei az olefingyártásban /2003.november 5, Tiszaújváros/
 5. MICROCAD 2004: Computer-aided modeling and simulation in olefin production /Miskolc, 2004. március/
 6. Veszprémi Műszaki Kémiai Napok 2004: Pirolízis kemencék matematikai modellezése és számítógépes szimulációja /Veszprém, 2004. április/
 7. ESCAPE 14: Modeling and simulation of steam crackers /Lisszabon - Portugália, /2004. május/
 8. International Summer School of Chemical Engineering: Modeling and Simulation of Steam Crackers /Várna – Bulgária, 2004. május/
 9. Veszprémi Műszaki Kémiai Napok 2005: Kinetikai paraméterek meghatározása egy C4/C5-elegy krakkolása esetén /Veszprém, 2005. április/
 10. Interfaces'05 International Conference: Cracking furnace parameter optimization on basis of modeling and simulation /Sopron, 2005. szeptember/
 11. 42th International Petroleum Conference: Cracking furnace parameter optimization on basis of kinetic models /Bratislava, 2005. október/
 12. ERTC Annual Conference: Thermal cracking of recycled hydrocarbon gas mixtures for re-pyrolysis: operational analysis of some industrial furnaces /Düsseldorf, 2006. október/

Irodalomjegyzék

1. Savage, P. E. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 54. 109-126.(2000)
2. Poutsma, M. L. Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 54. 5-35. (2000)
3. Lide, D. L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th edition. *CRC Press Boca Raton, FL, USA*, pp. 9-63.(1994)
4. Dente, M. E., Ranzi, E. M. Mathematical Modeling of Hydrocarbon Pyrolysis Reactions. *Academic Press, Inc.*, 133-174 (1984)
5. Brock, E., Savage, P. E., Barker, J. R. *Chemical Engineering Science* 53. 857.(1998)
6. Xiao, Y., Longo, J. M., Hieshima, G. B., Hill, R. J. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36. 4033. (1997)
7. Manafzadeh, H., Sadrameli, S. M., Towfighi, J. Coke deposition by physical condensation of poly-cyclic hydrocarbons in the transfer line exchanger (TLX) of olefin plant. *Applied Thermal Engineering*. 23. 1347-1358 (2003)
8. Bozzano, G., Dente, M. E., Faravelli, T., Ranzi, E. M. Fouling Phenomena in pyrolysis and combustion processes. *Applied Thermal Engineering* 22. 919-927(2002)
9. Feng Shubo, Sun Liming, Lou Qiangkun. A study of coke deposition and coking inhibitors during AGO pyrolysis in pulsed micro-reactor system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65. 301-312. (2002)
10. Haiyong Cai, Krzywicki, A., Oballa, C. Coke formation in steam crackers for ethylene production. *Chemical Engineering and Processing*. 41. 199-214 (2002)
11. Belohlav, Z., Zamostny, P., Herink, T. The kinetic model of thermal cracking for olefins production. *Chemical Engineering and Processing* 42. 461-473.(2003)
12. Dente, M. E., Ranzi, E. M., Goossens, A. G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model(SPYRO). *Computers and Chemical Engineering*. Vol. 3, 61-75 (1979)
13. Suciu, G. C., Tunescu, R. C. Ingineria Prelucrarii Hidrocarburilor. *Editura Technica, Bucuresti* (1972)
14. Niaei, A., Towfighi, J., Sadrameli, S., Karimzadeh, R. The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in industrial cracking furnaces. *Applied Thermal Engineering* 24. 2251-2265. (2004)
15. Sadrameli, S. M., Green, A. E. S. Systematics and modeling representations of naphtha thermal cracking for olefin production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73. 305-313. (2005)
16. Sundaram, K. M., Froment, G. F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics. 1. Thermal Cracking of Ethane, Propane and Their Mixtures. *Chemical Engineering Science*, Vol. 32, 601-608 (1977)
17. Sundaram, K. M., Froment, G. F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics. 3. Radical Mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins and Their Mixtures. *Journal of American Chemical Society*, 174-182 (1978)
18. Van Damme, P. S., Narayanan S., Froment, G. F. Thermal Cracking of Propane and Propane-Propylene Mixtures: Pilot Plant Versus Industrial Data. *AIChE Journal*, Vol.21, No.6., 1065-1073 (1975)
19. Froment, G. F., Van De Steene, B. O., Vanden Berghe, P. J. Thermal Cracking of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. *AIChE Journal*, Vol.23, No.1.,93-105(1977)
20. Illés Vendel: Szénhidrogének, szénhidrogénelegyek és benzinpárlatok hőbomlása. *A kémia újabb eredményei. Akadémiai Kiadó, Budapest* (1980)

21. Illés Vendel et. al. Benzinpirolízis vizsgálata és leírása. *Kutatási jelentés, MÁFKI*(1974)
22. Illés Vendel, Szalai Ottó, Csermely Zoltán: Benzinpirolizáló csőreaktor kinetikai-matematikai modellje. *A MÁFKI közleményei*, 17. kötet, 82-92 (1976)
23. Froment, G. F., Bischoff, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design. *John Wiley & Sons* (1990)
24. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. *John Wiley & Sons* (1999)
25. Dente, M. E., Ranzi, E. M., Barendregt, S., Goossens, A. G. Radical reaction mechanisms in the pyrolysis of light hydrocarbons. *AIChE-meeting – presentation*. (1979)
26. Dente, M. E., Ranzi, E. M., Pierucci, S., Biardi, G. Initial product distributions from pyrolysis of normal and branched paraffins. *Ind. Eng. Chem.* 22. 132-139(1983)
27. Fake, D. M., Abhash Nigam, Klein, M. T. Mechanism based lumping of pyrolysis reactions: Lumping by reactive intermediates. *Applied Catalysis A: General* 160. 191-221. (1997)
28. Ranzi, E., Dente, M., Goldaniga, A., Bozzano, G., Faravelli, T. Lumping procedures in detailed kinetic modeling gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Elsevier. Progress in Energy and Combustion Science.*, 100-139 (2001)
29. Djouad, R., Sportisse, B. Partitioning technics and lumping computation for reducing chemical kinetics. *Elsevier. Applied Numerical Mathematics*, 383-398 (2002)
30. Edwin, E. H., Balchen, J. G. Dynamic optimization and production planning of thermal cracking operation. *Chemical Engineering Science* 56, 989-997 (2001)
31. Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A. Analysis, Synthesis and Design of Chemical processes. *Prentice Hall* (1998)
32. Biegler, L. T., Grossmann, I. E., Westerberg, A. W. Systematic Methods of Chemical Process Design. *Prentice Hall* (1999)
33. Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R. Process Design Principles – Synthesis, Analysis and Evaluation. *John Wiley & Sons* (1998)
34. Farkas, Gyula: Kinetic lumping schemes. *Chemical Engineering Science.* 54. 3909-3915 (1999)
35. Briesen, H., Marquardt, W. Adaptive model reduction and simulation of thermal cracking of multicomponent hydrocarbon mixtures. *Computers and Chemical Engineering.* 24. 1287-1292 (2000)
36. Albright, L. F., Crynes, B. L., Corcoran, W. H. Pyrolysis: Theory and Industrial Practice. *Academic Press, New York* (1983)
37. Kopinke, F-D., Zimmermann, G., Reyniers, G. C., Froment, G. F.: Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. 2. Paraffins, naphthenes, mono- di- and cyclo-olefins and acetylenes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 56-61 (1993)
38. Zou Renjun, Lou Qiangkun, Liu Huicai, Niu Fenghui: Investigation of coke deposition during the pyrolysis of hydrocarbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2528-2532 (1987)
39. Jegla, Z., Kohoutek, J., Stehlik, P. Global algorithm for systematic retrofit of tubular process furnaces. *Applied Thermal Engineering* 23. 1797-1805. (2003)
40. Plehiers, P. M., Reyniers, G. C., Froment, G. F.: Simulation of the run length of an ethane cracking furnace. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 636-641 (1990)
41. Kopinke, F-D., Zimmermann, G., Reyniers, G. C., Froment, G. F.: Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. 3. Aromatic hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2620-2625 (1993)
42. Bohl, W. Műszaki áramlástan. *Műszaki Könyvkiadó, Budapest* (1983)
43. Wauters, S., Marin, G. B. Computer generation of a network of elementary steps for coke formation during the thermal cracking of hydrocarbons. *Chemical*

- Engineering Journal* 82, 267-279 (2001)
44. Filho, R. M., Sugaya, M. F. A computer aided tool for heavy oil thermal cracking process simulation. *Computers and Chemical Engineering* 25, 683-692 (2001)
 45. Nijhuis, T. A., Dautzenberg, F. M., Mouljin, J. A. Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene. *Chemical Engineering Science* 58, 1113-1124 (2003)
 46. Christensen, G., Apelian, M. R., Hickey, K. J., Jaffe, S. B. Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality. *Chemical Engineering Science* 54, 2753-2764 (1999)
 47. Taniewski, M., Tórz, A. Hydropyrolysis of pretreated high-boiling hydrocarbon fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 42, 113-121 (1997)
 48. Hagelberg, P., Eilos, I., Hiltunen, J., Lipiainen, K., Niemi, V. M., Aittamaa, J., Krause, A. O. I. Kinetics of catalytic cracking with short contact times. *Applied Catalysis A: General* 223, 73-84 (2002)
 49. Narayanan, S., Goossens, A. G. Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, Vol.15, No. 4., 495-504 (1976)
 50. Astarita, G. Mass Transfer with Chemical Reaction. *Elsevier Publishing Company* (1967)
 51. Simon Ferenc, Kiss Gábor, Kordás Antal, Mating Béla, Nagy Zoltán: Számítógép alkalmazása a szénhidrogén-termelésben. *Kőolaj és Földgáz* 19., 22-25 (1986)
 52. Simon Ferenc, Machács Miklós: Vegyipari technológiai rendszerek matematikai szimulációja. *Információ-Elektronika*, 1981/6, 351-353 (1981)
 53. Simon Ferenc, Farkas Margit: Benzinpirolízis-üzem gázfeldolgozó rendszerének matematikai modellezése I-II. *Magyar Kémikusok Lapja*, 8-9.sz. (1970)
 54. Simon Ferenc, Szepesváry Pál: Matematikai modellezés a vegyészmérnöki kutatásban. *MÁFKI közleményei* 14. kötet, 231-247 (1973)
 55. Simon, F., Tímár, L., Siklós, J., Bácskai, S., Csermely, Z., Édes, J. A special approach to software organization in process research and development. *3rd International Congress of Computers and Chemical Engineering* (1983)
 56. Szemjonov, N. N. A kémiai kinetika és a reakciósebesség néhány problémája. *Akadémiai Kiadó, Budapest* (1961)
 57. Illés, V.: The pyrolysis of gaseous hydrocarbons, II. *Acta Chimica A.S.H.* Vol. 59, 229-247 (1969)
 58. Murata, M., Takada, N., Saito S.: Simulation of pyrolysis of paraffinic hydrocarbon binary mixtures *J. Chem. Eng. Japan* 7, No. 4. (1974)
 59. Yitian Xiao, Longo, J. M., Hieshima, G. B., Hill, R. J.: Understanding the kinetics and mechanisms of Hydrocarbon thermal cracking: an Ab Initio approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4033-4040 (1997)
 60. Zdenek, B., Zamostny, P., Herink, T.: The kinetic model of thermal cracking for olefins production. *Chem. Eng. Proc.*, 42, 461-473 (2003)
 61. Willems, P. A., Froment, G. F.: Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons1. Calculation of frequency factors. 2. Calculation of activation energies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1959-1971 (1988)
 62. Assaf, E. M., Jesus, C. D. F., Assaf, J. M: Mathematical modeling of methane steam reforming in a membrane reactor: an isothermic model. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 15 (1998)
 63. Akers, W. W., Camp, D. P.: Kinetics of methane-steam reaction. *AIChE Journal*, Vol. 1, Issue 4, 471-475 (1969)

Tézispontok

1. A kinetikai modell kidolgozása

Elkészítettem a C4/C5 szénhidrogén-elegyet (mely kis mennyiségben C3 és C6 szénhidrogéneket is tartalmaz) krakkoló kemencében lejátszódó reakciókat tartalmazó reakcióhálót. Az 53 kémiai részecske (molekulák és gyökök) 239 reakciójából álló rendszer tartalmazza az alapanyagban előforduló szénhidrogének elsődleges bomlási reakcióit az ismert szabadgyökös láncmechanizmus szerinti felépítésben, valamint a legfontosabb molekuláris reakciókat. A szekunder reakciók közül azokat vettem figyelembe, melyeknek a kokszt és a CO képződésében a legnagyobb szerepük van és kinetikailag is követhetők.

2. A kemence modelljének kidolgozása és identifikálása

Elkészítettem a referencia-kemence matematikai modelljét és annak CHEMCAD implementációját. A matematikai modell – a kemence geometriai viszonyainak megfelelően – tartalmazza a csőreaktorokra jellemző anyag és entalpia mérlegegyenleteket, valamint a reakcióelegy áramlását leíró nyomásváltozás egyenletét. A CHEMCAD implementációjához szükséges további adatokat, azaz a folyamat-változókat és paramétereket a kemence valós, normál körülmények közötti üzemállapotának megfelelően adtam meg. A kemencére jellemző geometriai adatokat a rendelkezésre álló mű-szaki rajzok alapján vittem be a szimulátor adatbázisába.

3. A kinetikai modell paramétereinek identifikálása

A kinetikai modell reakció-rendszeréhez tartozó kinetikai paramétereket, azaz az aktiválási energiákat és a frekvencia-faktorokat a kemence be- és kilépő áramaiban mért komponensek koncentrációinak a szimulációs adatokkal történő összevetése által identifikáltam.

Ehhez első lépésként a szakirodalomban publikált adatokat adoptáltam úgy, hogy az egyes reakciókhoz tartozó irodalmi adatokat több forrásból is összegyűjtöttem és rendszereztem. Az általam elkészített rendszer minden egyes reakciójához 2-10 forrás állt rendelkezésre, melyek az adott tartományban 5-10%-os szórást mutattak. A többszörösen egyező adatokat közvetlenül adoptáltam. Eltérő adatsorok esetében pedig alkalmaztam az adott reakció-csoportra jellemző hasonlósági szabályokat és a paramétereket ennek alapján választottam ki, vagy korrekciót végeztem az irodalmi adatok tartományában.

Második lépésben a paraméterek értékeit úgy pontosítottam, hogy az adott termék-, vagy alapanyag-komponens bontott gázban lévő koncentrációjának változását követtem egy kinetikai paraméter szisztematikus változtatásának függvényében. Az adott paraméter értékét ezt követően a laboratórium által az alapanyagban, vagy a bontott gázban mért koncentráció-értékhez állítottam be. Az illesztés után kapott paraméter-értékek többsége a publikált adatok tartományába esett. A szekunder reakciók kinetikai paramétereinek meghatározásánál csak a CO esetében tudtam mérési adatokra támaszkodni az illesztésnél; a kokszt-képződéshez vezető reakciók esetében csak a publikált irodalmi adatokra támaszkodtam.

Az így elkészített modell nagy pontossággal reprodukálta a gyakorlatban mért hozam-adatokat változó alapanyag-összetételek és változó üzemi paraméterek esetében egyaránt.

4. A szimulációs vizsgálatok eredményei

A maximális céltermék-hozamok és az ideális futamidő összehangolásához szükséges üzemi paraméterek meghatározása érdekében végzett szimulációs vizsgálatokkal megállapítottam, hogy felállított összefüggések alapján a különböző üzemi állapotokhoz tartozó jövedelmezőség pontosan számítható. Megállapítottam, hogy etánnak a jelenlegi alapanyaghoz történő hozzákeverése, valamint az n-bután koncentrációjának növelése az etilénhozam növekedéséhez vezet. Ugyanakkor az etán bekeverése jelentősen növeli a kemence futamidejét is.

Az üzemi paraméterek változtatási lehetőségeinek területén a hígító gőz mennyiségének 20%-os csökkentéséig nem kell számolni a kemence futamidejének jelentős csökkenésével. Ennek a változtatásnak a bevezetése évi 31 millió Ft energia-megtakarítást eredményez, ami a gyakorlatban is megvalósult.

5. A kemencék geometriájának és az alapanyag összetételének hatása

A kidolgozott modellel szimulációs vizsgálatokat végeztem a referencia kemencétől eltérő geometriai felépítésű kemencék és eltérő összetételű gázfázisú alapanyagok elemzésére. Ennek során megállapítottam, hogy az elkészített szimulációs modell az etán bontásánál is jól reprodukálta a laboratórium által mért hozam-adatokat az erre a célra létesített kemencében. Megállapítottam, hogy a C4/C5-elegy pirolízise a benzin-bontó kemence geometriai viszonyai között a referencia kemencénél magasabb etilén-hozamot eredményez, a futamidő jelentős javulása mellett. Ennek oka, hogy a bontás során az alapanyag magas telítetlen tartalma következtében képződő koks a nagyobb felületen lerakódva kevésbé rontja a hőátadás hatékonyságát.

Doctoral (PhD) thesis

1. Preparation of the kinetic model

The examined furnace processes a C4/C5-mixture of hydrocarbons that also contains C3 and C6 compounds in smaller quantities.

A network of reactions taking place in the cracking furnace was prepared that contains 239 reactions of 53 chemical species (radicals and molecules). The prepared reaction system considers primary decomposition reactions of feed components according to the well known and widely accepted chain-mechanism.

The prepared model considers those secondary reactions that have a significant effect on the whole process. These reactions describe the formation of coke and carbon oxides.

2. Preparation and identification of the furnace model

A mathematical model of the reference-furnace was prepared and implemented in CHEMCAD environment. The furnace model contains the material and enthalpy balance equations characteristic for the plug flow reactor, as well as the equation describing the flow of reaction-mixture, according to the furnace geometry. Further data necessary for the CHEMCAD-implementation, i.e. process-variables and parameters were given according to the real operating conditions of the furnace. Geometry data were given on basis of the original design documents and drawings.

3. Identification of kinetic parameters of the model

Kinetic parameters (activation energies and frequency factors) related to the reactions in the system were identified by comparison of measured concentrations of feed and cracked components with the simulated results produced by the model.

To perform this, published literature data were collected, adopted and arranged first having considered more data sources. 2-10 sources were at disposition for each reaction of the system that showed a variation of 5-10%. Multi-coincided data were adopted directly. In absence of coincidence analogy rules between the same reaction-groups were applied on basis of which the parameters were selected or corrected.

As the second step of identification, kinetic parameters were fitted to the real yield data in such a way that modification of one kinetic parameter was followed as a function of the concentration of a feed- or cracked gas component. The values of fitted parameters were always in the same range with the published data. In case of secondary reactions, kinetic parameters at formation of carbon oxides could be identified by means of their measured concentrations, while at coke-forming reactions published literature data could only be considered. The model prepared this way reproduced the measured data with a high accuracy both in case of variation of feed composition and operating parameters.

4. Results of examinations performed by the prepared model

Examinations by simulations were performed then so as to determine the parameters of achieving the maximum yields of desired products and the online operation period of the furnace. Expected product yield-structure was also examined at feed compositions different from the daily operating practice.

On basis of the results obtained it was stated that the profitability of the production can be calculated accurately. It was also concluded that mixing of ethane and/or n-butane into the furnace feed would result a significantly higher ethylene yield. Parallel, mixing of ethane could also help in achieving a higher online operation period of the furnace. Among the modification of operating parameters it was shown that reducing the dilution steam ratio by up to 20% had no a major influence on furnace runtime, yet a high amount of energy could be saved.

5. Effects of feed composition and furnace geometry

The prepared model was applied for examination of other industrially operated furnaces with gaseous feed composition and geometry different from the reference furnace.

It was stated that in case of cracking ethane, the simulated result showed a good match with the measured yield data. It was also shown that in case of cracking the C4/C5-mixture in a furnace with a different geometry a higher ethylene yield and a longer online operation period could be achieved if the mixture in question was cracked in such type of furnace. The reason is that the coke, formed due to the high unsaturated ratio in the feed, deposits on a higher surface of radiant coil.

1. sz. melléklet: E_SOLVER

Plant Performance: Case: Base case optimisation backing-out gas oil March 2004 : Revised constraints - rev.6 (February 2nd 2005)														
PLANT	TVK OL-1	FEEDS & FURNACE YIELDS (after hydrogenation)								PRODUCTS				
Parameter	Dimension	1	2	3	4	5	6	7	External	Total (t/h)	Total (t/h)	Total (%w)	t/t C2H4	kt/year
Furnace	-	F1-3	F5,7	F4	F8	F9	F21	F51	CGC	product + recycles C2-C5	product - recycles C2-C5			on external feed
Nr of Furn	-	3	2	1	1	1	1	1	-					
Coils / Furn	integer	8	8	8	8	4	48	64	-					
Feed type	-	NAPH	NAPH	NAPH	N+C4R	C3H8	C4/C5	N+C2	C1-C3					
Feed cost	\$ / ton	318	318	318	294	269	91	169	271					
Multipl. Fuel	-	1	1	1	1	1	1	1		145,919 71,206	120,260	48,80	2,667	1033,3
CdP2 (TLE)	-	4	4	4	4	12	3	2						
Feed flow	t/h	42,60	28,40	14,20	11,68	8,18	19,28	19,05	2,53					
Steam	w/w	0,53	0,54	0,65	0,52	0,35	0,35	0,45						
COP	bara	1,84	1,84	1,87	1,78	1,80	1,86	1,80						
COT	deg.C	837	837	837	837	840	839	865						
FUEL	t/h	6,347	4,246	2,221	1,752	1,052	2,395	2,781		20,794			0,461	
TM Tempe	deg.C	1029	1029	1030	1021	995	1045	1036						
TMT increa	deg.C/day	0,956	0,950	0,876	0,817	0,451	0,857	0,751						
FE energy	tSRF/t.feed	0,110	0,110	0,119	0,110	0,100	0,093	0,111		0,108			0,288	
KEY-conve	w/w	0,949	0,949	0,940	0,957	0,910	0,870	0,606						
CC2H2	%w in C2	1,467	1,473	1,553	1,530	1,310	1,136	1,305	0			1,22		
CC3H4	%w in C3	4,629	4,635	4,708	4,884	1,933	3,039	6,286	0			3,47		
H2CONS	%w	0,774	0,777	0,812	0,761	0,431	0,548	0,474	0	0,986	0,986	0,82	0,022	8,4
H2	%w	0,173	0,170	0,134	0,212	0,934	0,355	1,598	0	0,615	0,615	0,51	0,014	5,3
CH4	%w	16,034	15,997	15,550	16,384	24,900	17,338	13,151	1	23,409	23,409	19,47	0,519	200,1
C2H4	%w	28,166	28,180	28,331	28,671	36,120	31,727	43,474	20	45,096	45,096	37,50	1,000	385,5
C2H6	%w	4,077	4,065	3,923	3,966	4,144	4,072	19,585	2	8,950	0,000	0,00	0,000	0,0
C3H6	%w	15,638	15,667	16,005	15,244	14,553	20,397	6,175	56	22,777	22,777	18,94	0,505	194,7
C3H8	%w	0,767	0,767	0,765	0,751	8,468	0,762	0,491	2	1,828	0,000	0,00	0,000	0,0
C4H6	%w	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0	0,000	0,000	0,00	0,000	0,0
I-C4H8	%w	1,816	1,822	1,894	1,712	0,217	1,801	0,409	0	2,203	2,203	1,83	0,049	18,8
R-C4	%w	9,002	9,040	9,505	8,653	4,140	17,173	4,149	15	13,582	2,580	2,15	0,057	22,1
C5ALL	%w	4,003	4,023	4,278	3,711	1,370	2,849	1,264	0	4,791	0,911	0,76	0,020	7,8
BENZENE	%w	7,230	7,205	6,891	7,484	2,643	1,619	4,032	0	8,276	8,276	6,88	0,184	70,7
TOLUENE	%w	3,575	3,566	3,451	3,613	0,745	0,552	1,359	0	3,874	3,874	3,22	0,086	33,1
XYLENES	%w	0,868	0,868	0,862	0,853	0,069	0,081	0,184	0	0,895	0,895	0,74	0,020	7,6
R-PYGAS	%w	4,182	4,190	4,320	4,026	0,890	0,995	1,556	4	4,717	4,717	3,92	0,105	40,3
FUEL (C10	%w	4,470	4,440	4,091	4,727	0,796	0,275	2,577	0	4,907	4,907	4,08	0,109	42,0
Sum		100,001	100,001	100,000	100,008	99,991	99,997	100,003	100,000	145,920	120,261	100,000	2,667	1028,113
Fuel cost														
Variable co														
Gross Mar										note: 86,5 %v H2 = 44,5 %w H2 +				
Gross Mar	on ext. feed									sum C4: 4,783 3,98 55,5 %w CH4				
										sum C5-C9: 18,672 15,53				

F 1021

A C4/C5-ELEGYET BONTÓ KEMENCE AZ ÜZEMI PARAMÉTEREKKEL

Az alapanyag típusa: C4/C5

Szénhidrogén mennyiség	ton/hr	19,28
Gőz/HC-arány	tömeg	0,45
H/C-arány a CH-ekben	at. / atom	2,465
CH átlag molsúly	- / -	59,83

Belépési nyomás	bara	2,21
Belépési hőmérséklet	deg.C	644

Recirk. krakkolás & acetilén hidrogénezések:

Célzott etilén-hozam	ton/hr	6,57
Célzott propilén-hozam	ton/hr	4,01
Összes E+P	ton/hr	10,57

Referencia paraméterek

Radációs csövek száma	integer	48
Szénhidrogén betáp	ton/hr	19,25
Gőz/HC - arány	tömeg	0,46
Kilépési nyomás	bara	1,85
Kilépési hőmérséklet	deg.C	825
Radiációs zóna belépő hőm.	deg.C	633
Kémény füstgáz hőfok	deg.C	179
Tartózkodási idő	sec	0,19
Fűtőanyag szorzó	-	1,00
TMT-maximum	deg.C	1080
TMT-növelő szorzó	-	1,00
TMT-növekedés SOR óta	deg.C	20

T
L
E

186	deg.C	Kémény füstgáz h.
150	ppmv@3% O2	NOx a füstgázban
9,51	kg/hr	NOx mint NO2
91,67	%	Termikus hatásfok
17,47	MW	Konvekciós telj.

836	deg.C	Kilépési hőfok
1,85	bara	Kilépési nyomás

13,82	MW	Felvett hőtelj.
9,18	MW	Reakcióhő
34,13	MW	Tüzelési telj.
80,16	kW/m^2	Hőeloszlás
1189	deg.C	Kilépő füstgáz h.

1039	deg.C	TMT-aktuális
0,70	deg.C/nap	TMT-növekedés
86,7	nap	Futamidő

2,27	ton/hr	Fűtőanyag
45,68	ton/hr	Levegő
120	deg.C	Levegő hőm.
12	% stoich.	Légfelesleg

0,89	s %	H2
16,23	s %	CH4
0,07	s %	CO
0,39	s %	C2H2
30,62	s %	C2H4
3,56	s %	C2H6
0,62	s %	C3H4
20,35	s %	C3H6
0,46	s %	C3H8
3,06	s %	C4H6
1,66	s %	1-C4H8
0,80	s %	2-C4H8
2,50	s %	Iso-C4H8
11,42	s %	n-C4H10
1,66	s %	I-C4H10
0,63	s %	PTD+IP
0,41	s %	Cy-PTD
1,44	s %	Egyéb C5
1,24	s %	Benzol
0,42	s %	Toluol
0,06	s %	Xylolok
1,30	s %	Pirobenzin
0,17	s %	Olaj (C10+)
99,99	s %	SUM
73,19	s %	Sum C3-
21,11	s %	Sum C4
2,48	s %	Sum C5
3,20	s %	Sum C5+
1,49	at. / atom	H/C C5+
84,20	%	Konverzió
27,49	- / -	MW HC
26,90	- / -	MW C5-
0,66	w / w	PER
0,80	w / w	MPR

*Table

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

SET1

Furnace C	F1001	F1002	F1003	F1005	F1006	F1007	F1004	F1005	F1051	F1008	F1009	F1021
Segregated Feeds												
Ethane											9,0000	
Propane		2,0000									9,5000	
C4+C5												19,0000
Naphtha	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	21,0000	16,0000			19,0000
Gasoil							14,7000		21,0000	14,7000		
Co-Cracking Feeds												
Ethane						6,5000	6,5000		9,0000			
Propane					2,0000							
+ Propane											9,0000	
5+Naphtha	16,0000		16,0000	16,0000								19,0000
Naphtha					14,0000	9,5000	9,5000		12,0000			
F1021 Shutdown Case												
5+Naphtha	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	21,0000	16,0000			

GAS & LPG BASE-DELTA STRUCTURE

Pure Component Adjusters

PRO IC4 NC4 CN5

C4T RI4 RN4 R4= OFP OFE

ETR C3 C5 Recycles IC5 NC5

Base BNE SPG SPE Naph NAE Arom ARE Aromatics BZE Precursor TLE

1,0000 1,0000 1,0000 1,0000 1,0000

Feeds

WBALCC3	Propane	1,0000																				
WBALCI4	Iso-Butane		1,0000																			
WBALCN4	N-Butane			1,0000																		
WBALCN5	Pentane				1,0000																	
WBALgr	Gas Fract Residue																					
WBALBSC	Naphtha Feed																					
WBALGSC	Gasoil Feed																					
WBALNYP	Natur pironaphtha																					
WBALC4T	C4 RECIRK					1,0000																
ESUMC4T	C4 recirk components					-1,0000	1,0000	1,0000	1,0000													
WBALOFF	OFF GAS PP RECIRK									1,0000												
WBALOFE	OFF GAS ETILENE RECIRK										1,0000											

Products

WBAL1H2	Hydrogen	-0,0122	-0,0083	-0,0079	-0,0135	-0,0083	-0,0079	-0,0079	0,0000	0,0000	-0,0260	-0,0122	-0,0069	-0,0079	-0,0071	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0001
WBAL1FG	Fuel Gas	-0,2284	-0,1577	-0,1631	-0,2137	-0,1577	-0,1631	-0,1631	-0,0200	-0,0200	-0,0822	-0,2284	-0,1698	-0,1452	-0,1466	0,1503	-0,0099	-0,0065	0,0043	-0,0058
WBAL12=	Ethylene -	-0,3426	-0,0751	-0,3309	-0,3582	-0,0751	-0,3309	-0,3309	0,0000	-0,9770	-0,4994	-0,3426	-0,1754	-0,3583	-0,2518	-0,4800	0,0325	0,0176	-0,0043	-0,0011
WBAL13=	Propylene	-0,1812	-0,2569	-0,2080	-0,1647	-0,2569	-0,2080	-0,2080	-0,9770	0,0000	-0,0162	-0,1812	-0,2138	-0,2004	-0,1127	0,0098	0,0008	0,0019	-0,0007	0,0036
WBAL1C4	C4 Cut	-0,0266	-0,2810	-0,1416	-0,0254	-0,2810	-0,1416	-0,1416	0,0000	0,0000	-0,0147	-0,0266	-0,1386	-0,0555	-0,1498	0,2977	-0,0187	-0,0102	0,0035	0,0000
WBAL1BT	Benzene-T	-0,0324	-0,0772	-0,0327	-0,0307	-0,0772	-0,0327	-0,0327	0,0000	0,0000	-0,0161	-0,0324	-0,0684	-0,0308	-0,1251	0,0778	-0,0078	-0,0054	0,0009	-0,0056
WBAL1C8	C8 Cut	-0,0380	-0,0897	-0,0525	-0,0355	-0,0897	-0,0525	-0,0525	0,0000	0,0000	-0,0130	-0,0380	-0,0931	-0,0633	-0,0521	0,0142	-0,0013	-0,0014	0,0004	-0,0001
WBAL1C9	C9 Cut	-0,0025	-0,0012	-0,0006	-0,0024	-0,0012	-0,0006	-0,0006	0,0000	0,0000	-0,0014	-0,0025	-0,0022	-0,0014	-0,0295	0,0107	-0,0016	-0,0016	0,0007	-0,0016
WBAL1PT	Pyrolytic O	-0,0077	-0,0219	-0,0110	-0,0074	-0,0219	-0,0110	-0,0110	0,0000	0,0000	-0,0043	-0,0077	-0,0141	-0,0066	-0,0593	0,0173	-0,0024	-0,0032	0,0006	-0,0017
*	Totals	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	-1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

4. sz. melléklet

F1021 reakciók rendszere I.

propán	propán = etil + metil	propán	propán + etil = 1-propil + etán propán + H* = 2-propil + H ₂ propán + H* = 1-propil + H ₂ propán + metil = 1-propil + metán propán + metil = 2-propil + metán	propán	
propilén	propilén = etilidén + metil propilén = propilidén + H* propilén = propilidén + 1-propil	etil	etil + propilén = propilidén + etán etil + propán = 2-propil + etán etil + butén-1 = butilidén + etán etil + n-bután = 1-butil + etán etil + n-bután = 2-butil + etán etil + i-bután = i-butil + etán etil + H* = etán etil + metil = propán etil + etil = n-bután etil + etil = etilén + etán etil + 1-propil = n-pentán etil + propilidén = pentén-1 etil + 2-propil = i-pentán etil + butilidén = hexén-1	etil	etil + etilén = metil + propilén etil + etilén = 1-butil etil = etilén + H* etil + i-butilén = i-butilidén + etán
i-bután	i-bután = 2-propil + metil			metil	metil + etilén = etilidén + metán metil + etán = etil + metán metil + i-butilén = i-butilidén + metán metil + etilén = 1-propil metil + MAPD = i-butilidén metil + i-butilén = i-pentil
n-bután	n-bután = etil + etil n-bután = 1-propil + metil			1-propil	1-propil + etilén = pentil
butén-1	butén-1 = propilidén + metil			2-propil	2-propil + etilén = pentil
butén-2	butén-2 = propilidén + metil			H*	H* + i-butilén = i-butilidén + H ₂ H* + etilén = etilidén + H ₂ H* + etán = etil + H ₂ H* + acetilén = etilidén H* + etilén = etil H* + MAPD = propilidén H* + butadién = butilidén H* + i-butilén = i-butil H* + 2-butil = n-bután H* + pentil = n-pentán
i-pentán	i-pentán = i-butil + metil i-pentán = 2-propil + etil			H ₂	H ₂ + etilén = etán
2Mbutén-1	2Mbutén-1 = i-butilidén + metil 2Mbutén-1 = propilidén + etil 2Mbutén-1 = butilidén + metil ?	metil	metil + propilén = propilidén + metán metil + butén-1 = butilidén + metán metil + butén-2 = butilidén + metán metil + n-bután = 1-butil + metán metil + n-bután = 2-butil + metán metil + i-bután = i-butil + metán metil + metil = etán metil + propilidén = butén-1	metán	
n-pentán	n-pentán = 1-butil + metil n-pentán = 1-propil + etil			etán	etán = metil + metil
2Mbutén-2	2Mbutén-2 = i-butilidén + metil 2Mbutén-2 = butilidén + metil ?			propilén	
ciklopentán	ciklopentán = pentilidén + H*	H*	H* + propilén = propilidén + H ₂ H* + butén-1 = butilidén + H ₂ H* + butén-2 = butilidén + H ₂ H* + n-bután = 1-butil + H ₂ H* + n-bután = 2-butil + H ₂ H* + i-bután = i-butil + H ₂ H* + propilén = 1-propil H* + propilén = 2-propil	etilidén	etilidén + etilén = butilidén
2Mpentán	2Mpentán = i-pentil + metil 2Mpentán = i-butil + etil 2Mpentán = 1-propil + 2-propil			propilidén	
		1-propil	1-propil + metil = n-bután 1-propil + n-bután = 2-butil + propán 1-propil + propilén = propilidén + propán 1-propil = etilén + metil 1-propil = propilén + H* 1-propil + H* = propán	butilidén	
		2-propil	2-propil + propilén = propilidén + propán 2-propil + n-bután = 2-butil + propán 2-propil + i-bután = i-butil + propán	i-butilén	
				i-butilidén	
				n-bután	

	2-propil + metil = i-bután 2-propil = propilén + H* 2-propil + H* = propán	1-butil	
		2-butil	2-butil = propilén + metil 2-butil = butén-1 + H*
propilén	propilén + etilidén = propilidén + etilén propilén + metil = 2-butil propilén + metil = i-butil propilén + etil = pentil propilén + propilén = 1-propil + propilidén	i-bután	
		i-butil	
		butén-1	
etilidén	etilidén + propán = 1-propil + etilén etilidén + propán = 2-propil + etilén etilidén + i-butilén = i-butilidén + etilén etilidén + n-bután = 1-butil + etilén etilidén + n-bután = 2-butil + etilén etilidén + i-bután = i-butil + etilén etilidén = acetilén + H* etilidén + H* = etilén etilidén + etilidén = butadién	butén-2	
		etilén	etilén + etilén = etil + etilidén etilén + butadién = hexadién
		i-pentán	
		n-pentán	
butén-1	butén-1 + H* = 2-butil	pentén-1	pentén-1 + H* = pentil
butén-2	butén-2 + H* = 2-butil	hexén-1	hexén-1 + H* = hexil
i-pentán		acetilén	acetilén = 2C + H2
2Mbutén-1		butadién	
i-butilidén	i-butilidén = MAPD + metil i-butilidén = etilén + etilidén i-butilidén + H* = i-butilén i-butilidén + metil = i-pentén i-butilidén + propilidén = heptadién	pentil	pentil = pentén-1 + H* pentil = butén-1 + metil pentil = etilén + 1-propil
		hexadién	
butilidén	butilidén = butadién + H* butilidén = etilén + etilidén butilidén + H* = butén-1 butilidén + metil = pentén-1 butilidén + etilidén = hexadién butilidén + etil = hexén-1 butilidén + propilidén = heptadién butilidén + butilidén = oktadién	ciklopentán	
		pentilidén	
		i-pentil	
		2Mbutén-1	
2Mbutén-2		i-pentén	i-pentén = i-butilidén + metil i-pentén = propilidén + etil i-pentén = butilidén + metil i-pentén + H* = pentilidén + H2 i-pentén + H* = i-pentil
n-pentán			
ciklopentán			
pentilidén	pentilidén + H* = pentén-1 pentilidén = pentadién + H*	heptadién	
		oktadién	

	pentilidén = etilén + propilidén pentilidén = butadién + metil pentilidén + metil = hexén-1 pentilidén + etilidén = heptadién pentilidén + etil = heptén-1 pentilidén + propilidén = oktadién	2Mbutén-2 2Mpentán hexil	hexil = hexén-1 + H* hexil = pentén-1 + metil hexil = etilén + 1-butil hexil = 1-propil + propilén
2Mpentán			
i-pentil	i-pentil + H* = i-pentán i-pentil = i-pentén + H* i-pentil = propilén + etil i-pentil = butén-2 + metil		
i-butil	i-butil = i-butilén + H* i-butil = propilén + metil i-butil = butén-2 + H* i-butil + H* = i-bután		
1-butil	1-butil = 2-butil 1-butil + H* = n-bután 1-butil = etilén + etil 1-butil = butén-1 + H*		