

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Д.И. Словецкий

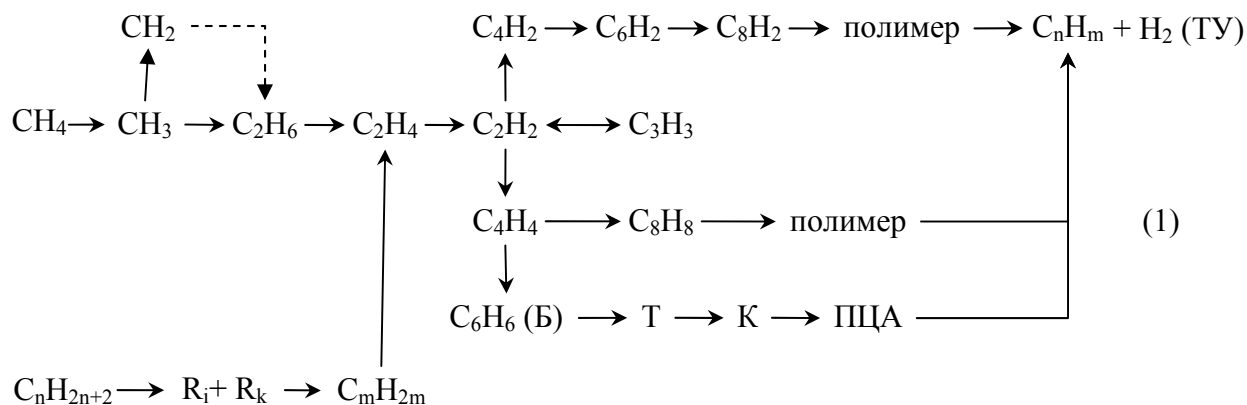
Институт Нефтехимического Синтеза им.А.В.Топчиева РАН
119991,г.Москва, Ленинский проспект, 29. slovetsk@ips.ac.ru

Плазмохимические процессы переработки углеводородов :

- **пиролиз** насыщенных углеводородов, природного газа, других газообразных и жидких смесей углеводородов, угля с получением **ацетилена и водорода; ацетилена, этилена и водо-рода; ароматических углеводородов (фракция БТК) и водорода; полиаромати-ческих углеводородов и водорода; технического углерода и водорода;**

- **окислительная конверсия** того же углеводородного сырья с получением **синтез газа** - смеси монооксида углерода с водородом - являются процессами органического синтеза, наиболее изученными экспериментально и теоретически в условиях **квазиравновесной** плазмы при атмосферном давлении [1].

Показано, что последовательность химических превращений метана и его гомологов при пиролизе, в т.ч. плазмохимическом, описывается следующей схемой [2]:



в которой стрелки обозначают реакции диссоциации, реакции с участием атомов водорода, радикалами и карбенами, в том числе возбужденными-CH₂ (S), C_{2n}H₂(n= 1-8), C₄H₄.

Ацетилен является основным долгоживущим (метастабильным) промежуточным продуктом пиролиза углеводородов (10⁻⁴ – 10⁻³ с), тогда как при высоких температурах, характерных для плазмохимических процессов (3500- 1800 К), равновесными продуктами являются технический углерод (ТУ) и водород. Для того, чтобы выделить промежуточные продукты, необходимо произвести закалку газов пиролиза – резко снизить температуру. Это удастся сделать для получения ацетилена при скорости закалки 10⁻⁵-10⁻⁶ К/с. При этом степень конверсии углеводородов в ацетилен достигает 80-90%. Остальные промежуточные продукты вступают в быстрые химические реакции и при таких скоростях закалки их выход составляет в сумме 1-2%. Исключение составляет этилен, конверсия в который тяжелых углеводородов может достигать десятков процентов при малых временах реакции, а конверсия суммы этилена и ацетилена достигает до 90% . Получить достаточно большие концентрации других промежуточных продуктов (винил-, ди- и полиацетилены, C₃ H₃, БТК, ПЦА) из пирогаза до настоящего времени, несмотря на неоднократные попытки, не удалось.

Особенно много усилий было затрачено, начиная с 50^x годов прошлого века и до настоящего времени, на исследование процессов сажеобразования при пиролизе, окислительном пиролизе и горении углеводородов. В последние 5-7 лет они завершились разработкой полииновой модели, впервые позволившей описать процесс сажеобразования в ходе пиролиза различных углеводородов количественно [3] . Показано, что зародышами сажи являются высшие полиацетилены C₁₀ – C₃₁ , после образования которых в результате

конверсии ацетилена на их поверхности происходит цепной процесс полимеризации ацетиленовых углеводородов с образованием сажевых частиц в объеме пирогаза. Аналогичный процесс может происходить и с участием линейных молекул C_8H_8 , образующихся в результате конверсии винилацетилена, как зародышей [2].

На основании результатов интенсивных исследований кинетики пиролиза, окисления и горения углеводородов, сажеобразования разработана детальная, достаточно точная и надежная математическая модель пиролиза метана, включающая расчет параметров теплоносителя, кинетики смешения его с сырьем и кинетики химических реакций [1], образования зародышей сажи, что позволяет рассчитать выход основных продуктов (ацетилена и водорода), скорости образования побочных продуктов (гомологов ацетилена), оценить выход сажи и оптимизировать процесс без проведения дорогостоящих экспериментальных исследований.

Процессы получения технического углерода и водорода (Норвегия), ацетилена и водорода, пиролизом природного газа с применением электродуговых плазмотронов при атмосферном давлении, реализованы в промышленных масштабах (фирма Хюльс в Германии [3]; комбинат г. Борзешти в Румынии, г.Саратов в России)- от 20 тыс. до свыше 300 тыс.т/год. Энергозатраты составляют от 9,5 до 12 кВт.ч на получение 1кг ацетилена и 2,6 куб.м водорода при пиролизе природного газа и от 4,6 до 6,6 кВт.ч на 1кг ацетилена и 1,5 куб.м водорода при пиролизе более тяжелых углеводородов и их смесей, что превышает теоретические значения вследствие больших затрат на нагрев газов пиролиза, практически полностью теряющихся без пользы при существующих способах выделения и очистки ацетилена. Проводятся исследования и разработка в опытном масштабе синтеза ацетилена из угля (Новомосковский филиал ОАО «ГИАП», Казниэнергетики, МГТУ им.Баумана, фирма «Хюльс»,Германия [4] и др.) [5].

Разработаны ТЭО производства технического углерода и водорода (18 тыс.т ТУ и 16-39 млн куб. м водорода в год), баллонного ацетилена и водорода плазмохимическим пиролизом природного газа производительностью 1000-2000 т/г ацетилена и 5-10 млн куб.м водорода, реализация которых в России позволит существенно снизить загрязнение окружающей среды токсичными отходами карбидного производства (более 4 т/т ацетилена) и получить дешевый водород для создания ряда перспективных производств, транспорта и развития водородной энергетики.

Плазмохимическая **окислительная конверсия углеводородов** в ацетилен и синтез газа также наиболее полно исследована в квазиравновесной электродуговой плазме. Использовались различные углеводородное сырье—метан и его газообразные гомологи, природный газ, смеси жидких углеводородов, уголь и различные окислители кислород, воздух, водяной пар, смеси воздуха и кислорода с водяным паром, углекислый газ [1,4,5].

Наименьшие затраты электрической энергии получаются при плазмохимической конверсии в кислороде и воздухе за счет тепла, выделяемого в реакциях окисления. Так при синтезе ацетилена из природного газа в кислородной плазме удельные затраты электрической энергии снижаются с 9,5 кВт.ч/кг до 5 кВт.ч/кг, характерное время образования ацетилена составляет $(2 - 5) \cdot 10^{-4}$ с, а выход ацетилена при этом снижается до 60% за счет образования оксидов углерода. Однако выход увеличивается вдвое по сравнению с выходом ацетилена при окислительном пиролизе природного газа и уменьшается время реакции. Этот процесс иллюстрирует преимущества комбинированных методов реализации процессов.

Плазмохимическая конверсия углеводородов с водяным паром используется для получения синтез газа (СО и водород) или водорода. В последнем случае на выходе синтез-газа из реактора проводят каталитическую пароводяную конверсию монооксида углерода с получением дополнительного количества водорода и CO_2 . Начальная оптимальная температура плазмохимической конверсии углеводородов составляет 3200К .

Полная конверсия в синтез-газ достигает 95-97%, затраты электроэнергии варьируются от 1,2 для природного газа до 1 кВт.ч /м³ для жидких углеводородов C_nH_{2n+2}

.За счет частичной регенерации тепла отходящего синтез-газа эти затраты снижаются на 20% - до 1кВт.ч на м³ для метана и 0,8 кВт.ч/м³ для жидких углеводородов. Отношение выходов водорода и СО - 3:1. При плазмохимической конверсии углеводородов с углекислым газом оно снижается до 1:1, а энергозатраты увеличиваются на 20%. Для получения синтез-газа с соотношением Н/СО 2:1, оптимальным для синтеза метанола, можно использовать кон-версию в смеси водяного пара с углекислым газом. Конверсия с водяным паром предпочтительна для получения водорода и восстановительных газов с минимальным количеством окислителя для металлургии. Оптимальный плазмохимический модуль имеет мощность 6-8 МВт и может производить 4000 – 7000 м³ /ч синтез газа или водорода чистотой 93-95%. Энергозатраты при этом в несколько раз ниже, чем при получении водорода электролизом воды.

Конверсия углеводородов в неравновесной плазме имеет ряд своих преимуществ перед конверсией в квазиравновесной плазме: отпадает необходимость в нагреве газа и последующей закалке продуктов. В связи с этим возможно снижение затрат электрической энергии на конверсию и упрощение технологической схемы. В то же время, неравновесность плазмы достигается либо за счет низких давлений, либо за счет высоких градиентов электрического поля в плазме [1], реализующихся при небольших удельных мощностях поля, либо за счет импульсного модулированного ввода мощности в плазму [6] . Все эти способы приводят к резкому снижению производительности плазмохимических процессов. Поэтому конверсия углеводородов в неравновесной плазме используется в основном для получения новых в том числе уникальных продуктов (полимерных, алмазных и алмазоподобных, карбидных, карбонитридных и т.д пленок из насыщенных и других химически инертных углеводородов, фуллеренов, нанотрубок и т.п.).

В последние десятилетия в связи с развитием новых технологий получения чистых и сверхчистых веществ и материалов, углублением нефтепереработки, перспективностью использования водорода в качестве высоко эффективного экологически чистого топлива наблюдается устойчивый рост потребности в водороде. Для водородной энергетики решающее значение имеет снижение затрат на производство водорода. Это обстоятельство вновь привлекло внимание к неравновесным процессам конверсии углеводородов в синтез – газ и водород [7-12] . В настоящее время наиболее **перспективные направления** плазмохимической переработки углеводородного сырья включают:

- разработку процессов конверсии с использованием неравновесной плазмы при атмосферном давлении – высоковольтных слаботочных коронного, барьерного, тлеющего разрядов постоянного, переменного, ВЧ и СВЧ токов, импульсных периодических и несамостоятельных разрядов повышенной мощности, приближающейся к мощности электродуговых разрядов ;
- разработку новых типов неравновесных генераторов плазмы при атмосферном и повышенном давлении;
- плазменную активацию горения, окисления и конверсии углеводородов ;
- разработку гибридных способов конверсии, снижающих энергозатраты и/или повышающих выходы продуктов конверсии .

В этих направлениях уже достигнуты некоторые успехи:

-обнаружено явление плазменного катализа термической конверсии- увеличение выхода продуктов термической конверсии метана на 11%, этана на 6% и этанола на 39% при введении импульсным СВЧ разрядом дополнительной энергии, составляющей 5% от энергии термического нагрева. Затраты электроэнергии составили 0,2 –0,42 кВт.ч/м³ [7]. К сожалению, степень конверсии углеводородов составила менее 30%, а этанола 62%, но работы в этом направлении продолжаются;

-показано, что комбинирование неравновесного высоковольтного разряда при атмосферном давлении с катализаторами при окислении метана в парах воды и смесях их с воздухом существенно меняет величину конверсии в водород и концентрацию СО в

продуктах [8], а воздействие барьерного разряда на каталитическое окисление керосина воздухом позволяет полностью подавить образование сажи и смол [9];

- плазменная активация и стабилизация горения углеводородов и углей существенно ускоряет розжиг [10] и стабилизирует горение, особенно при сжигании смесей с низкой теплотворной способностью, и уже входит в практику в промышленных масштабах [11];
- плазменная подсветка термического пиролиза углеводородного сырья в целях получения технического углерода и водорода при мощности генератора плазмы менее 5% от тепловой мощности процесса обеспечила повышение выхода продуктов при пониженной температуре и меньшей тепловой мощности процесса.

Таким образом, описанные эксперименты и практика продемонстрировали эффективность подсветки термических процессов конверсии неравновесной и квазиравновесной плазмой. Интересными направлениями в создании неравновесных процессов при атмосферном давлении являются использование мощных электродуговых плазмотронов с вдувом плазмообразующих газов через пористые стенки [12], разработка электролитно-плазменных процессов [13], и применение несамостоятельных разрядов, стимулированных коронным разрядом [14], УФ – подсветкой и ионизирующими излучениями, используемых для создания мощных электроразрядных лазеров.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б.// *Теоретическая и прикладная плазмохимия*. 1975. М. Наука. 304с.
2. Словецкий Д.И., Манкелевич Ю.А., Словецкий С.Д., Рахимова Т.В.// *Химия высоких энергий*. 2002. Т.36. №1. С.50.
3. Krestinin A.V.//*Chem.Phys.Rep.*1998.V.17.№ 8.P.1441. *Comb. Flame*2000.V.120/P.513.
4. Muller R, Kaske G. *Erdohl und Kohle- Erd.Gas Petrochemie*.1984.B.37.S.149.
5. Жуков М.Ф., Калинин Р.А., Левицкий А.А., Полак Л.//С. «Плазмохимическая переработка угля». М. Наука . 1990. 200с.
6. Русанов В.Д., Фридман А.А.// «Физика химически активной плазмы».М.,Наука. 1984г.415с.
7. Deminsky M., Jivotov V., Potapkin B., Rusanov V. //Proc.15th Internat. Symp. on Plasma Chemistry, Orleans, France . 2001V..II.P.697.
8. Zhdanok S.A., A.V.Krauklis, Bouyanov I.F., Solntsev A.P., Malashchenko Yu.G., Zarutskaya N.A.//In : “Modern Problems of Combustion and its Application”, *Contrib. Papers, IV Internat. School- Seminar. Minsk, Belarus, 2001*, p.66.
9. Zhdanok S.A, Harbatau S.V., Pliavaka V, Shushkov S.V., Mikhaylau A.A., *ibid*.p.72.
10. Kossyi I.A., Silakov V.P., Tarasova N.M.// *Proc.15th Internat.Symp. on Plasma Chemistry, Orleans, France . 2001,v.II, p.721.*
11. «Плазменная активация горения углей», сборник научных трудов КазНИИ Энергетики, МИНЭНЕРГО СССР, 1989 г., 177 с.
12. Пустогаров А.В., Карабут А.В., Курочкин Ю.В., Словецкий Д.И.// *Тр.IX Всесоюзной конф. По генераторам низкотемпературной плазмойю Каунас, 1987, т.1.,с.121.*
13. Словецкий Д.И., Терентьев С.Д., Плеханов В.Г.// *Теплофизика высоких температур*,1986. Т.24.№ 2.С.353.
14. Napatovich A.P., Akishev Yu.S., Dayko N.A., Grushin M.E, Filippov A.V., Trushkin
15. N.I. *Proc.15th Internat.Symp.on Plasma Chemistry, Orleans, France . 2001,v.II, p.569.*