

НОВА ЕНЕРГООЩАДНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ

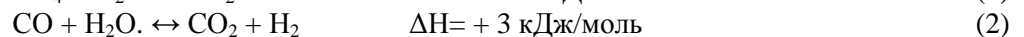
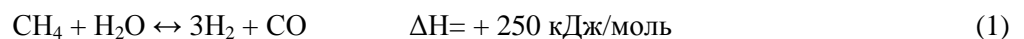
© Глікiн М.А., Тарасов В.Ю., Глікiна І.М., Зайка Р.Г., 2006

Розглянуто техніко-економічні показники піролізу природного газу в реакторі з рідким високотемпературним теплоносієм. Досягнуто вміст водню в пірогазі 92 % об. Вивчена кінетика піролізу природного газу. Експериментально підтверджено можливість заміни багатостадійного виробництва водню конверсією природного газу на піроліз та зниження енерговитрат вдвічі.

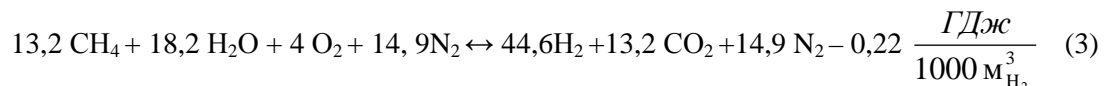
Technical-economic parameters of natural gas pyrolysis reactor in liquid high-temperature heat carrier are represented. The hydrogen concentration in gas of pyrolysis is achieved approximately 92 % vol. The natural gas pyrolysis kinetics is studied. The possibility of multistage technologies of hydrogen production by natural gas conversion replacement to pyrolysis and expenses of energy reduction in 2 times is experimentally confirmed.

Постановка проблеми. Основними споживачами водню є виробництва азотних добрив, процеси гідрування нафтопродуктів та інших реагентів в органічному, неорганічному та металургійному виробництвах. Зріджений водень використовують для одержання наднизьких температур та як паливе для криогенних ракетних двигунів. Обсяг світового виробництва водню вже сьогодні становить 50 млн. тонн і зростає в середньому на 5–10 % на рік [1]. Намічене споживання водню у двигунах автотранспорту приведе до істотного зростання обсягів виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За відомими технологіями у промисловості основну кількість водню одержують за допомогою каталітичного багатоступінчатого розкладення природного газу водяною парою. Наприклад, риформінг фірми НТСР має такі стадії: підготовку сировини; первинний та вторинний риформінг; рекуперацію тепла; конверсію СО; блок КЦА [2]. Інші технології неконкурентоспроможні порівняно з паровою конверсією [3]. Однак конверсія потребує багато енергії й до того ж генерує у великих кількостях діоксид карбону (на 1 т Н₂ – 6,5 т СО₂). Основні реакції конверсії:

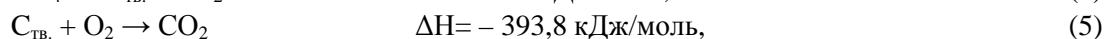
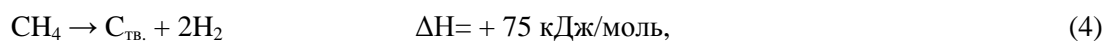


Тепловий баланс риформінгу агрегату АМ – 1360 [4] описують сумарним рівнянням (3):

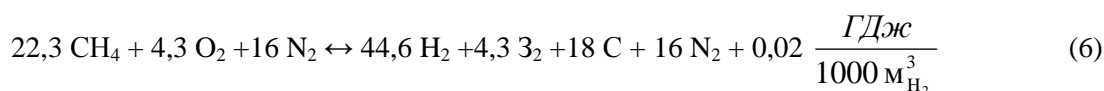


У разі використання цієї технології для забезпечення все більших потреб водневої економіки викиди СО₂ – газу, що сприяє парниковому ефекту Землі, – зростуть у десятки разів. Перехід на водневе живлення одного тільки автотранспорту США вимагав би щорічно виробляти 150 млн. тонн водню. Це втричі більше від нинішнього світового річного виробництва та у 15 разів більше від обсягу водню, виробленого в США (близько 10 млн. тонн) [5].

Альтернативою відомим багатоступінчатым технологіям одержання водню повинен стати піроліз (4) природного газу (можливо, й інших вуглеводнів) [6] та окиснення карбону, який утворився(5):



Тобто на здійснення реакції (4) потрібно тільки 20% енергії, що виділяється в реакції (5). Тепловий баланс піролізу описується сумарним рівнянням:



Високий енергетичний потенціал продуктів піролізу природного газу (карбон, водень) дає змогу створити єдиний енергоощадний технологічний комплекс із виробленням електричної та теплової енергії. Одночасно забезпечується зниження викидів оксидів карбону втричі.

Піроліз метану характеризується використанням широкого спектра температур залежно від вимог до чистоти водню. Цей діапазон можна умовно розділити на три області температур: низьких (<1000 K), середніх (1000—1800 K) і високих (>1800 K). Низькотемпературний діапазон дав змогу одержати в статичних умовах доволі надійні кінетичні дані для цієї області [7]. Отримані значення енергії активації (E_a) варіюють від 263 до 435 кДж/моль. Рівняння (7) для мономолекулярної константи швидкості піролізу метану в статичних умовах (замкнутій системі) добре описує експериментальні дані для області середніх температур (1100–1600 K).

$$k = (3,0 \pm 1,0) 10^{12} e^{-343000 \pm 12000/RT}, \text{ c}^{-1} \quad (7)$$

При піролізі в газовій фазі весь карбон накопичувався на стінках і в об'ємі реактора. Це могло вплинути на кінетичні результати. Піроліз ПГ у продуктах згоряння використовується для багатотоннажного промислового виробництва технічного карбону.

Аналіз літератури показав, що для підвищення техніко-економічних показників виробництва водню доцільно організувати піроліз у рідкому високотемпературному теплоносії (РВТ). Перевагою розроблюваної технології є контактний піроліз природного газу (4) й окиснення карбону (5) у РВТ. Хімічні реакції здійснюються в системі “газ–розплав” у двозонному реакторі (рис. 1).

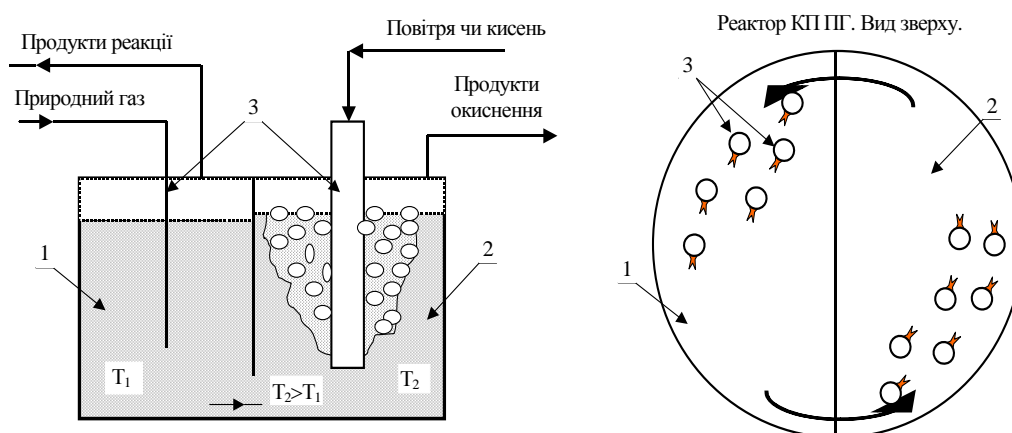


Рис. 1. Схема реактора контактної піролізу ПГ у РВТ: 1 – зона піролізу; 2 – зона нагріву; 3 – фурми

Здійснюється найефективніший контактний теплообмін змішуванням, що спрощує конструкцію й зменшує об'єм апарата. Однак ускладнюється визначення деяких параметрів та явищ процесу. Перші технологічні рішення ендотермічних реакцій (піроліз і газифікація вуглеводнів тощо) у розплавах солей та металів з'явилися у 1916 р. [8 – 12]. Однак незацікавленість у зниженні енергетичних і сировинних витрат зупинила розвиток цієї технології в хімічних та нафтохімічних процесах. В сімдесяти роки минулого сторіччя, після першої нафтової кризи, дослідження в цій галузі відновилися [13 – 16].

Мета роботи. Удосконалення технології одержання водню на основі кінетичних даних вивчення закономірностей піролізу природного газу.

Дослідження здійснювали на проточній установці (рис. 2) у реакторі барботажного типу, виконаному з кварцу [17]. Параметри реакційної зони: діаметр 32 мм та висота шару розплаву (h_0) 40 мм. Відвід продуктів піролізу здійснюється безпосередньо з поверхні розплаву. Газоподібні продукти реакції аналізували хроматографічно. У роботі був використаний природний газ, що містить метан (95,6 % об.), етан (3,3 % об.) й інші гази (менше за 1,1 % об.).

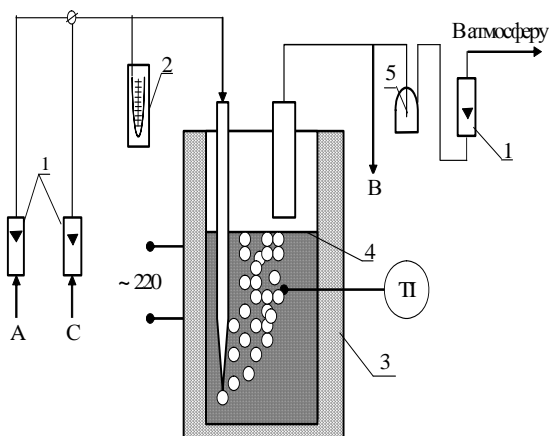


Рис. 2. Принципова схема лабораторної установки піролізу природного газу в рідкому високотемпературному теплоносії. 1 – ротаметр; 2 – U-подібний манометр; 3 – електрична піч; 4 – кварцовий реактор; 5 – моностат. А – природний газ; В – газ на аналіз; 3 – азот

При температурі 1233 К, гідростатичному опорі в реакторі $\Delta p = 600$ Па (відповідає $h_0 = 40$ мм теплоносія) і у моностаті (5) $\Delta p_0 = 49,1$ Па було виконано низку дослідів із сумішами складу $\text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1:1; 1:2$ та $1:3$. Раніше було показано [18], що значення порядку реакції піролізу ПГ у розплаві хлориду натрію дорівнює 1, що відповідає літературним даним з піролізу у газовій фазі [7, 19].

Реакції зі збільшенням об'єму дуже чутливі до зміни тиску [20]. Була здійснена серія експериментів зі зміною тиску газу в місці його введення в рідину в межах від 650 до 7470 Па й швидкості протікання газу у вільному перетині реактора (W_ϕ) від 0,007 до 0,053 м/с. Результати наведено в табл. 1 і на рис. 3, якщо $\Delta p = 600$ Па.

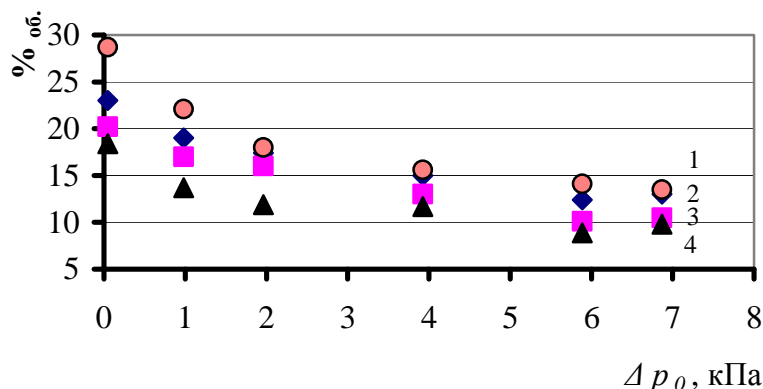


Рис. 3. Залежність виходу водню від тиску над теплоносієм у реакторі при швидкості природного газу у вільному перетині реактора: 1 – 0,007 м/с; 2 – 0,016 м/с; 3 – 0,033 м/с; 4 – 0,053 м/с

Як видно з рисунка, вміст водню в продуктах реакції із зростанням опору системи зменшився вдвічі. На повноту піролізу природного газу в розплаві хлориду натрію вирішальний вплив має температура (табл. 2). У всіх експериментах спостерігається прямо пропорційне збільшення виходу водню від площі пристроїв диспергування й обернено пропорційна залежність – від швидкості природного газу у вільному перетині реактора.

Вплив тиску на склад продуктів піролізу природного газу
($T = 1233 \text{ K}$; $h_0 = 40 \text{ мм}$, $d = 2,5 \text{ мм}$)

Компонент	Швидкість природного газу у вільному перетині реактора, м/с			
	0,007	0,016	0,033	0,053
$\Delta p_0 = 49 \text{ Па}$				
H ₂	28,7	23,0	18,6	18,4
CH ₄	70,3	76,0	80,4	80,6
$\Delta p_0 = 981 \text{ Па}$				
H ₂	22,1	19,0	17,0	13,7
CH ₄	76,9	80,0	82,0	85,3
$\Delta p_0 = 1962 \text{ Па}$				
H ₂	18,0	17,4	16,0	11,9
CH ₄	81,0	81,6	83,0	87,1
$\Delta p_0 = 3924 \text{ Па}$				
H ₂	15,6	15,0	13,0	11,7
CH ₄	83,4	84,0	86,0	87,3
$\Delta p_0 = 5886 \text{ Па}$				
H ₂	14,1	12,4	10,1	8,9
CH ₄	84,9	86,6	88,9	90,1
$\Delta p_0 = 6867 \text{ Па}$				
H ₂	13,5	13,0	10,5	9,8
CH ₄	85,5	86,0	88,5	89,2

Таблиця 2

Вплив температури, швидкості газу у вільному перетині реактора та діаметра вихідного отвору на піроліз природного газу ($h_0 = 40 \text{ мм}$)

Компоненти	Швидкість природного газу у вільному перетині реактора, м/с											
	0,007			0,016			0,033			0,053		
	Діаметр трубки введення сировини, мм											
	1	2,5	5	1	2,5	5	1	2,5	5	1	2,5	5
Температура 1113 К												
H ₂	19,5	28,7	35,7	13,8	23,0	30,0	9,0	18,6	25,2	6,1	18,4	22,0
CH ₄	79,4	70,3	63,2	85,1	75,9	69,0	89,9	80,4	73,7	92,9	80,6	77,0
Температура 1153 К												
H ₂	25,2	32,5	42,3	18,9	29,6	35,2	14,9	25,1	32,1	12,3	23,3	31,2
CH ₄	73,7	66,5	56,6	80,0	69,2	63,8	84,0	73,9	66,8	86,7	75,7	67,8
Температура 1213 К												
H ₂	36,2	51,2	66,5	27,2	36,2	43,3	25,2	34,2	41,2	21,2	32,3	40,2
CH ₄	62,7	47,8	32,5	71,8	62,7	55,7	73,8	64,8	57,7	77,8	66,6	58,7
Температура 1263 К												
H ₂	48,0	59,4	75,4	44,6	56,6	61,2	32,2	39,2	46,2	29,8	36,3	44,2
CH ₄	50,9	39,6	23,5	54,3	42,2	37,8	65,7	59,8	52,7	69,2	62,7	54,8
Температура 1353 К												
H ₂	79,4	85,0	92,0*	74,8	79,6	85,2	65,0	74,6	81,2	58,0	68,0	76,2
CH ₄	19,5	14,0	7,0	24,1	19,2	13,8	33,9	24,4	17,7	40,9	30,9	22,8

- - максимальний результат цієї серії.

Зміна діаметра вихідного отвору трубки з 1 до 5 мм збільшує зміст водню в газоподібних продуктах реакції у 1,2 – 1,8 раза. При збільшенні кількості природного газу в 7,4 раза зміст водню

в газоподібних продуктах реакції зменшується в 1,6 – 3,2 раза. Отримані дані дали змогу вивести рівняння для константи швидкості реакції піролізу природного газу, що відбувається в розплаві хлориду натрію.

$$k = (2,8 \pm 1,0) 10^7 e^{-134000 \pm 5000/RT}, \text{ з}^{-1} \quad (8)$$

Значення E_a залишається сталим при різних газодинамічних режимах і становить 134 ± 5 кДж/моль. Для математичного описання використовували результати досліджень, отримані при концентрації карбону в розплаві менше ніж 0,1 мг/г. Забезпечується відсутність помітного каталітичного впливу системи “карбон – розплав” [20].

Експериментальні результати підтверджують можливість піролізу природного газу у РВТ, його високу ефективність та керованість. Важливо відзначити, що в умовах лабораторного експерименту в одну стадію при висоті шару теплоносія 40 мм отримано продукти реакції з вмістом водню 92 %_{об.} при температурі 1353 К.

Дослідження показали, що відзначену в [7] послідовність стадій перетворення метану в процесі піролізу в статичних умовах неможливо застосувати для РВТ. Але для підтвердження цього необхідні точніші методи аналізу продуктів реакції й теплоносія.

Варто зазначити, що процес не має принципових обмежень за тиском. Крім того, якщо в зону окиснення подати кисень, то можна одержувати чистий оксид карбону. А при поданні води й кисню (або повітря) – синтез-газ.

Розрахунки показали, що для виробничої потужності АМ-1360 об'єм реактора може становити 135 м³ при робочому тиску 1 ат. Він буде включати: металевий корпус зі Ст 3, теплоізоляцію, футеровку; пристрої подання сировини й відведення продуктів реакції. При створенні такого реактора варто використати досвід металургів.

Висновки

1. За результатами теоретичних та експериментальних досліджень були показані економічні переваги одностадійного виробництва концентрованого водню піролізом природного газу в рідкому високотемпературному теплоносії (розплав хлориду натрію) перед його паровою конверсією:

- енергетичні витрати знижують з урахуванням тепловтрат не менше ніж в 3,5 раза;
- питомі капітальні вкладення у виробництво водню одностадійним процесом піролізу знизяться порівняно з конверсією не менше ніж втричі.

2. Зниження собівартості водню в два і більше разів дасть змогу знизити витрати на виробництво аміаку, оцтової кислоти, метанолу та процесів гідрування органічних та інших продуктів.

3. Створюються умови для широкого використання піролізного водню в нафтопереробці, металургії та як екологічно чистого палива.

4. Нова технологія може окремими потоками виробляти водень, оксид карбону або синтез-газ.

1. H – производство. <http://www.washprofile.org/ru/node/4297> (25.12.2005). Dybkjær. I. and S.W. Madsen, “Advanced reforming technologies for hydrogen production”, *Hydrocarbon Engineering*, December / January 1997/1998. 2. Bjørnar Kruse, Sondre Grinna, Cato Buch, “Hydrogen - Status and possibilities”, *Published by Bellona Foundation 2002*. 3. Сульжик Н.И., Степанов А.В. Ресурсосбережение в нефтехимических производствах. – К., 2000. 4. Cheny, D. et al., (2001). *Reliable, Affordable, and Environmentally Sound Energy for America's Future // National Energy Policy Development Group, Washington, DC, 16 mai.* (Kan lastes ned fra internett adresse: <http://www.whitehouse.gov/energy/National-Energy-Policy.pdf>). 5. Гликін М.А., Гликіна І.М., Розулева М.А., Ковтун А.А. Производство водорода пиролизом природного газа и синтез аммиака // *Научно-технические новости. 2003. Спецвыпуск. С. 16 – 22*. 6. Арутюнов В.С., Веденев В.И., Мошкина Р. И., Ушаков В.А., // *Кинетика и катализ. 1991. Т.32. № 2. С.267*. 7. Donerty L. *Process for carbonizing coal. U. S. Patent 1,172,682, (1916)*. 8. Kotschevar L. *Gas-generating apparatus, U. S. Patent 1,357,998, (1920)*. 9. Paris J. *Process of distilling solids and liquids and of cracking solids, liquids and gases U. S. Patent 1,392,788, (1921)*. 10. Leonarz E. *Production of water gas, U. S. Patent 1,592,861, (1926)*. 11. Tyrer D. *Production of hydrogen, U. S. Patent 1,803,221, Issued to Imperial Chemical Inc., (1931)*. 12.

Yoshida F. and Akamatsu K., Okayama, and Hara N. U. S. Patent 3,729,297. Assignors to Mitsui Shipbuilding and Engineering Co. Ltd., and Mitsui Petrochemical Industries Limited. (1973). 13. Cramer F. Steam generation with coal, U. S. Patent 3,933,128, Issued to Clean Energy Corporation (1974). 14. Mazurek H. Hydrocarbon conversion process using a molten salt, U. S. Patent 4,665,261, Issued to Atlantic Richfield Company (1985). 15. Miller C., Burner-feed multi-zone molten metal syngas generator U. S. Patent 6,432,149, Issued to Marathon Ashland Petroleum LLC (2002). 16. Гликин М.А., Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Мамедов Б.Б. Пиролиз природного газа. Производство водорода в жидком высокотемпературном теплоносителе. // Хімічна промисловість України. 2005, № 4. – с. 18-24. 17. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. – М.: Изд. центр АСADEMIA, 2003. – 300 с. 18. Tarasov V. Yu., Glikin M.A., Glikina I.M. The synthesis of hydrogen by methane pyrolysis process using the liquid heat-carrier technology / Book of abstracts of the VII Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application", 19-24 September 2004, P.350-352. 19. Эллис К. Химия углеводородов нефти и их производных. Том 1. – М., 1936

УДК 661.715.09..66.09

О.С. Івашук, Ю.Р. Мельник, В.В. Реутський
Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра технології органічних продуктів

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Івашук О.С., Мельник Ю.Р., Реутський В.В., 2006

Подано експериментальні дослідження впливу бінарних каталітичних систем на гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану.

There are represented experimental researches of influence of binary catalytic systems on the process of homogeneously-catalytic oxidation of cyclohexane.

Створені на кафедрі технології органічних продуктів НУ “Львівська політехніка” бінарні каталітичні системи на основі нафтенату кобальту та поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи дають змогу покращити показники окиснення циклогексану, однак використання їх в промислових умовах ускладнено у зв'язку з поганою і різною розчинністю нафтенату кобальту (НК) та добавок в циклогексані.

Тому запропоновано попереднє приготування каталітичного розчину в циклогексаноні, що дає можливість його попередньої активації.

Рідиннофазне окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем нафтенат кобальту – поліетиленгліколь – циклогексан вивчали при температурі 418 К та тиску 1,0 МПа.

Було досліджено вплив таких каталітичних систем:

1. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон.
2. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон з добавкою поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою $M=2000$ при масовому співвідношенні $[НК]/[ПЕГ]=1/1$.
3. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон з добавкою поліетиленгліколю з молекулярною масою $M=2000$ при масовому співвідношенні $[НК]/[ПЕГ]=1/1$, та добавкою триполіфосфату натрію (ТПН).
4. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон, з добавкою поліетиленгліколю з молекулярною масою $M=2000$ при масовому співвідношенні $[НК]/[ПЕГ]=1/1$, активований ультразвуком.