

Очевидно, первинними реакціями циклоalkanів також є крекінг і дегідрування з утворенням алкенів та циклоалкенів. Газоподібні та рідкі алкени, що утворились внаслідок крекінгу та дегідрування алканів і циклоalkanів, перетворюються в арени. У зв'язку з цим зі збільшенням часу перебування сировини в зоні реакції зростає частка вихідних алканів та циклоalkanів, що перетворюються в арени. Швидкість перетворення циклоalkanів менша, ніж алканів. Однак, частка реакцій ароматизації вища.

Треба відзначити, що під час перетворення прямогонного бензину на вищевказаному каталізаторі відбувається його знесірчення, причому сірка виділяється у вигляді сірководню. Внаслідок цього одержані рідкі каталізати містять в 1,5-2 рази менше сіркових сполук, ніж вихідна сировина.

Отже, каталітичним перетворенням прямогонного бензину на цеоліті ЦВМ + 2 % мас. Zn одержано каталізати з вищим, порівняно з вихідною сировиною, вмістом ароматичних вуглеводнів та ізосполук, які характеризуються вищими октановими числами. На підставі виходу каталізату та октанового числа оптимальними умовами процесу є температура 550 °C та об'ємна швидкість подачі сировини 6 год⁻¹. Одержаний в цих умовах каталізат містить 43,6 % мас. ароматичних вуглеводнів та 29,9 % мас. ізосполук і має октанове число 78, вміст сіркових сполук у ньому – 0,13 % мас.

1. Шевчук В.У., Абаджев С.С., Дзих І.П., Крупей Т.И., Мацяк А.М., Бабяк Л.В. Новые пути получения непредельных и ароматических углеводородов из природного, попутного и нефтезаводских газов. // *Материалы совещ.-конф. ВУЗов нефтегазового профиля по проблемам глубокой переработки нефти. ЦНИИТЭнефтехим. М. 1990. С. 66-72.* 2. І.Р. Dzikh, О.М. Matsyak, L.V. Babiak, S.S. Abadjiev, V.U. Shevchuk. "Aromatization of propane, butane and their mixture in microreactor and pilot plant. The thesis of Second European Congress of Catalysis "EUROPACAT-II", Maastricht (Netherlands). 1995. P. 792-795. 3. Абаджев С., Бабяк Л., Мацяк М., Грущак В., Братичак М. "Каталітичне перетворення бензинів на цеолітах ZSM-5. // *Вісник ДУ "Львівська політехніка". 1998. N 342. С. 106.*

УДК 541.128:542.943.7

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ПІРОЛІЗ МЕТАНУ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ АЦЕТИЛЕНУ

© Олена Шищак, Сергій Абаджев*, Василь Шевчук, 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра хімічної технології переробки нафти та газу, * кафедра аналітичної хімії

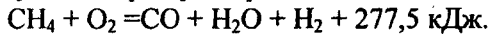
У роботі запропонована математична модель процесу високотемпературного піролізу метану в адіабатичних умовах. За допомогою розробленої моделі здійснений розрахунок процесу в інтервалі температур 1550...2500 К. Показано, що вихід і концентрація ацетилену в газах піролізу зростає порівняно з оксидативним піролізом метану.

Mathematical model of methane high-temperature pyrolysis under adiabatic conditions is suggested. The process calculation in the range of

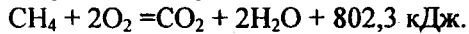
temperature 1550-2500 K is fulfilled by math model. The acetylene yield and concentration increase to compare with those of oxidative pyrolysis.

Реакція піролізу метану з утворенням ацетилену є високоендотермічним процесом і термодинамічно можлива лише в області високих температур. Ацетилен є проміжним термодинамічно нестійким продуктом високотемпературного перетворення метану, тому для нагрівання сировини і перебігу реакції необхідне постачання в реакційну зону великої кількості тепла за короткий час з подальшим швидким припиненням реакції (загартуванням).

При оксидційному піролізі метану (ОПМ) необхідна кількість тепла генерується неповним спалюванням метану безпосередньо в реакційній зоні. Під час цього процесу кисень реагує за реакцією неповного горіння



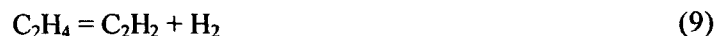
Під час повного горіння метану виділяється більша кількість тепла



Тому недоліком існуючого процесу ОПМ є недостатня теплова неефективність такого спалювання, внаслідок чого зростають витрати кисню і метану, а вихід ацетилену не перевищує 33 %.

Альтернативним до ОПМ є процес високотемпературного піролізу метану в потоці гомогенного теплоносія (ПМГТ) в адіабатичних умовах. Теплоносій одержують повним спалюванням частини метану з киснем в окремій камері згорання.

Під час термічного перетворення метану в середовищі водяної пари відбуваються реакції термічного розкладу самого CH_4 і продуктів його перетворення та реакції взаємодії з водяною парою. За наявності кисню в реакційному середовищі, що існує при оксидційній димеризації, відбуваються також реакції окиснення як вихідного метану, так і утворених продуктів. Кінетика реакцій термічного перетворення метану і ацетилену в середовищі інертного газу, водню і водяної пари наведена в роботах [1-3]. На підставі вказаних робіт кінетику високотемпературного перетворення метану в присутності водяної пари і кисню можна описати такими рівняннями:



Виходячи з кінетики перебігу відповідних реакцій і умов матеріального балансу, розроблена математична модель процесу піролізу метану і продуктів оксидативної димеризації в потоці гомогенного теплоносія при миттєвому змішуванні, яка представлена системою лінійних і диференціальних рівнянь.

1. Швидкості окремих реакцій

$$W_1 = K_1 \cdot [O_2]^{1.25} \cdot [CH_4]^{-0.25}$$

$$W_2 = K_2 \cdot [CH_4]$$

в кисневій зоні

$$W_2 = K_{11} \cdot [CH_4] / \left(1 + \frac{K_{11} \cdot [H_2]}{K_{12} \cdot [CH_4]}\right)$$

в безкисневій зоні

$$W_3 = K_3 \cdot [O_2]^{1.5} \cdot [H_2]^{0.5} \cdot [CH_4]^{-0.75} \cdot V^{-0.25}$$

$$W_4 = K_4 \cdot [O_2]^{1.2} \cdot [CO]^{0.2} \cdot [CH_4]^{-0.4}$$

$$W_5 = K_5 \cdot [C_2H_2]^{0.35} \cdot [O_2]^{1.25} \cdot [CH_4]^{-0.25} \cdot V^{-0.35}$$

$$W_6 = K_6 \cdot [C_2H_2] \cdot [H_2O] \cdot [H_2]^{-0.5} \cdot V^{-0.5}$$

$$W_7 = K_7 \cdot [C_2H_2] / \left(1 + K_8 \frac{[H_2]}{[C_2H_2]}\right) + K_9 \cdot [C_2H_2]^2 / \left(1 + K_{10} \frac{[H_2]}{[C_2H_2]}\right) \cdot V$$

$$W_8 = K_{15} \cdot [C_2H_6]$$

$$W_9 = K_{13} \cdot [C_2H_4] + K_{14} \cdot [C_2H_4] \cdot [H_2O] / V$$

$$W_{10} = K_{16} \cdot [C_2H_2] \cdot [H_2O] / V$$

2. Система диференціальних рівнянь

$$y_1' = -W_1 - W_2 + W_6$$

$$y_2' = -W_1 - 1/2 W_3 - 1/2 W_4 - W_5$$

$$y_3' = W_9 - W_5 - W_6 - W_7 - W_{10}$$

$$y_4' = W_4$$

$$y_5' = -W_8$$

$$y_6' = 1/2 W_2 + W_8 - W_9$$

$$y_7' = W_1 + W_2 - W_3 + W_5 + W_7 + W_8 + W_9 + 3W_{10}$$

де [] – мольний вміст компонентів; $V = 8298,73 \cdot T \cdot S / P$; T – температура, К; P – тиск, Па; S – загальне число молей в утвореній суміші.

За допомогою розробленої математичної моделі обчислено процес піролізу в ізотермічних і адіабатичних умовах в інтервалі температур 1550...2500 К при миттєвому змішуванні, виходячи з того, що метан і компоненти високотемпературного теплоносія попередньо нагрівають у вогневих підігрівачах до 900 °С. Підігрітий метан і теплоносій з температурою 2500 °С змішують і після досягнення максимального виходу ацетилену

Розрахункові дані процесу високотемпературного піролізу метану (адиабатичні умови)
Температура попереднього нагрівання метану – 1173 К, теплоносія – 2773 К

Мольне співвідношення теплоносія:СН ₄	Час реакції, с · 10 ⁻³	Склад сухих газів піролізу, % об.							Вихід С ₂ Н ₂ на СН ₄ , що подається на реакцію, %	Вихід С ₂ Н ₂ на весь використаний СН ₄ , %	Витрата СН ₄ +О ₂ , моль/1 моль С ₂ Н ₂
		С ₂ Н ₂	С ₂ Н ₄	СН ₄	СО	СО ₂	Н ₂	С _{тв.}			
1,5	3,98	8,3	0,2	40,2	3,5	9,6	38,2	1,8	26,8	20,7	12,0
2	1,37	9,3	0,3	31,9	4,3	11,6	42,7	1,2	33,2	24,2	10,7
2,5	0,53	10,0	0,3	26,3	4,6	13,5	45,3	0,9	38,3	26,5	10,2
3	0,24	10,3	0,4	22,4	4,8	15,2	46,8	0,6	42,1	27,7	10,1
4	0,07	10,5	0,6	17,2	5,0	18,5	48,2	0,3	47,2	28,3	10,6
4,5	0,05	10,5	0,7	15,4	5,0	20,1	48,3	0,3	49,0	28,0	10,9
5	0,03	10,4	0,8	14,0	4,9	21,6	48,2	0,4	49,9	27,5	11,4
6	0,02	10,0	1,0	12,0	5,1	24,3	47,6	0,1	51,3	26,1	12,5

реакцію припиняють. Результати розрахунків наведені в таблиці. Одержані дані свідчать, що під час збільшення співвідношення кількостей теплоносія і метану вихід ацетилену зростає. Залежність концентрації ацетилену від мольного співвідношення має екстремальний характер. Максимальна концентрація C_2H_2 (10,5 % об.) досягається при співвідношенні (4-4,5 : 1).

Треба відзначити, що в досить широкому інтервалі мольних співвідношень теплоносій : метан ((2,5-6):1) концентрація ацетилену змінюється неістотно. Тому вибір оптимальних умов процесу ґрунтується на значенні сумарної витрати кисню і метану для одержання одного моля ацетилену, яка залежно від кількості теплоносія також має екстремум і її мінімальне значення становить 10,1 моль на 1 моль C_2H_2 при співвідношенні (3:1). Концентрація ацетилену в газах піролізу при цьому практично досягає максимальної і становить ~ 10,3 % об.

Виходячи з розрахункових даних, оптимальними умовами проведення процесу при миттєвому змішуванні є співвідношення теплоносій : метан (2,5-3):1, час реакції $(0,5-0,2) \cdot 10^{-3}$ с.

Розрахункова концентрація ацетилену в газах піролізу при цьому становить 10,5-10,3 % об., вихід – 38-42 %. При використанні як палива метану, у результаті процесу утворюються реакційні гази, які після виділення цільового продукту можна використовувати для виробництва метанолу чи аміаку (синтез-газу) або джерелом енергії.

Проведення експериментальних досліджень підтвердило придатність моделі для розробки реального процесу.

Отже, під час здійснення процесу ПМГТ і забезпечення необхідної швидкості змішування можливо значно зменшити витратні показники по метану і кисню та підвищити вихід і концентрацію в газах піролізу ацетилену. Ефективність ПМГТ зросте більшою мірою, якщо як паливний газ у вогняних підігрівачах використати залишкові гази після виділення ацетилену з газів піролізу.

1. Шевчук В.У., Сьяк О.И. Кинетические закономерности реакции окислительного пиролиза метана // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 2. С. 276-283.
2. Левуш С.С., Абаджев С.С., Шевчук В.У. Кинетика реакций взаимодействия ацетилена с парами воды и углекислым газом при высоких температурах // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 3. С. 496-503.
3. Абаджев С.С., Левуш С.С., Шевчук В.У., Кочубей Л.Л. Влияние водорода на протекание реакции конверсии ацетилена водяным паром // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 1. С. 235-237.