

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА

Али Сами Исмаил Хуссейн, аспирант, О. Даниэль Абу, аспирант,
А.С. Филимонов, аспирант, А.И. Николаев, доцент, Б.В. Пешнев, профессор
кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А. Н. Баширова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: oilgas@mitht.rssi.ru

В статье приведен краткий обзор исследований по разложению углеводородов в электрических разрядах и высказаны предположения авторов по возможному использованию этого процесса для утилизации жидких органических отходов химических и нефтехимических производств с получением широкого спектра ценных продуктов.

The article gives a brief overview of studies on the decomposition of hydrocarbons in electrical discharges. The authors suggest using this process for the possible utilization of liquid organic waste of chemical and petrochemical industries, which gives a wide range of valuable products.

Ключевые слова: нефтехимия, электрокрекинг, электрический разряд, органические отходы, углеродные нановолокна, пироуглерод, углерод, сажа, олефины.

Key words: petrochemistry, electric discharge, organic wastes, carbon nanofibers, pyrocarbon, carbon, olefins.

Процесс разложения углеводородов в электрической дуге известен давно и изучен достаточно подробно. В 30-70-х гг. XX столетия исследования крекинга углеводородов в электрических разрядах проводились практически во всех научных центрах. Подобный интерес объяснялся тем, что целевым продуктом нефтехимического синтеза был ацетилен, а непосредственный подвод тепла в реакционную зону, осуществлявшийся при использовании электрической дуги, позволял избежать многих технологических сложностей, связанных с теплопередачей через стенку или использованием промежуточного теплоносителя. Кроме того, концентрация ацетилена в газах электрокрекинга была в 3÷5 раз выше, чем в газах окислительного пиролиза метана, а сам метод менее энергоемок и более экологически безопасен, чем «карбидный» способ получения ацетилена.

Направления исследований были преимущественно ориентированы на:

- 1) изучение влияния типа разряда на закономерности разложения углеводородов и выход образующихся продуктов;
- 2) разработку конструкций реакционных устройств;
- 3) разработку схемы подвода электропитания;
- 4) изучение влияния материала и формы электродов на выход образующихся продуктов;
- 5) определение влияния природы сырья на состав и выход продуктов.

После переориентации химической промышленности с ацетилена на этилен, интерес к процессу электрокрекинга угас. По мнению авторов, такое забвение процесса не оправдано, и он может эффективно использоваться как способ утилизации отходов химических и нефтехимических производств. Подобные ра-

боты проводились еще в 1970-80-е гг. на кафедре ТНХС и ИЖТ, под руководством Н. С. Печуро. Применение электрической дуги для разложения жидких органических отходов особенно перспективно, если принять во внимание то, что продуктами являются газ, состав которого не очень сильно зависит от исходного сырья, и сажесодержащая паста. При этом на основе газообразных продуктов и сажесодержащей пасты может быть получен широкий спектр ценных материалов.

Прежде чем перейти к возможным перспективам использования процесса электрокрекинга для переработки жидких органических отходов, представляется целесообразным дать краткий обзор результатов исследований по изучению влияния типа разряда и природы сырья на закономерности протекания процесса.

Среди типов разрядов, используемых для разложения углеводородов, наиболее часто рассматривались: высоковольтный дуговой разряд (ВД), низковольтный дуговой (НД), низковольтный нестационарный разряд (НН), импульсные разряды (ИР) и низковольтные дуговые разряды с высоковольтным поджигом (НДВП).

Обобщая результаты этих исследований, можно отметить следующее:

- 1) При использовании высоковольтных дуговых разрядов образовывался газ, содержащий до 35÷40% об. ацетилена, но процесс характеризовался большими энергозатратами. Они составляли 15.5÷16.0 кВт·ч на 1 м³ C₂H₂, из которых только 1.5÷2.0 кВт·ч приходилось на его выделение из газовой смеси [1, 2]. В связи с тем, что для поддержания электрической дуги необходимо значительно меньшее напряжение, чем для пробоя диэлектрической фазы, этот вариант характеризовался большими непроиз-

водительными затратами электроэнергии. Отмечалась нестабильность процесса во времени – происходило замыкание электродов выделяющейся сажей.

2) Низковольтная стационарная дуга позволяла значительно снизить напряжение, но при этом сокращалось межэлектродное расстояние. Это приводило к тому, что образующийся ацетилен не успевал выйти из реакционной зоны и разлагался с образованием сажи и водорода. В результате сажеобразование увеличивалось, концентрация ацетилена в газе снижалась до 15÷16% об., а расход электроэнергии возрастал до 58 кВт·ч на 1 м³ C₂H₂ [3–5].

3) Использование импульсных разрядов (высоковольтных и низковольтных) в определенной мере решало проблему удаления сажи из межэлектродного пространства, позволяло снизить удельные энергозатраты до 10÷12 кВт·ч. Концентрация ацетилена в газе, при подобной организации процесса, составляла 25÷30% об. [6–10].

4) В низковольтных нестационарных разрядах образовывался газ, содержащий 28÷31 % об. C₂H₂ с удельными энергозатратами ~ 9.2 кВт·ч. Однако, при таком типе разрядов резко возрастал износ электродов и промежуточных контактов. Поэтому подобный метод применим только в исследовательских целях [11].

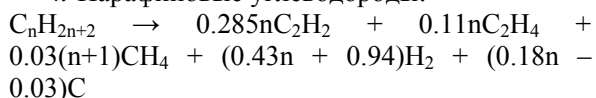
5) Минимальные энергозатраты (7.8÷8.3 кВт·ч на 1 м³ C₂H₂) достигались при комбинировании высоковольтной дуги (~15000 В), необходимой для пробоя межэлектродного расстояния, и низковольтной дуги (400÷450 В), обеспечивающей процесс крекинга [12].

Большое внимание уделялось форме и материалу электродов. Для интенсификации процесса удаления сажи из зоны разрядов их предлагалось делать: полыми (по каналу подавалось сырье), цилиндрическими и дисковыми, неподвижными и вращающимися, расположенными соосно и нет [13]. При этом было установлено, что материал, из которого изготовлены электроды, а также их диаметр влияют на выход газа и удельные затраты электроэнергии [14]. Во многих работах отмечалось, что независимо от типа дуги, электроды подвергаются эрозии, и возникает необходимость их замены. На электродах образовывались углеродные отложения, которые приводили к их срастанию. В [12] показано, что при использовании графитовых электродов можно подобрать условия процесса, при которых эрозия электродов будет компенсироваться образующимися на них углеродными отложениями.

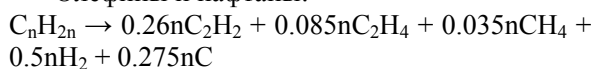
В качестве сырья для процесса электрокрекинга рассматривались алканы, алкены, нафтен, арены. На основе анализа данных о влиянии природы сырья на состав образующегося газа и выход сажи были предложены

следующие формулы, позволяющие рассчитать состав и выход продуктов:

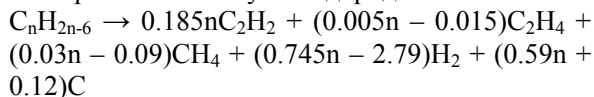
n-Парафиновые углеводороды:



Олефины и нафтаны:



Ароматические углеводороды:



Исследования проводились не только на индивидуальных углеводородах. Например, в [3, 4, 12, 15–20] показано, что электрокрекингу можно подвергать нефть (в т.ч. обводненную), ее фракции, жидкие продукты переработки твердых горючих ископаемых, тяжелые остатки нефтепереработки и гетероатомные соединения. Последнее особенно важно, т.к. позволяет существенно расширить сырьевую базу нефтехимического синтеза, решая при этом и экологические проблемы.

Таким образом, к середине 80-х годов двадцатого столетия были созданы теоретические основы процесса разложения углеводородов в электрической дуге, подтвержденные успешной работой нескольких опытно-промышленных установок [21–23]. Активное участие в создании Ереванской установки принимал Н.С. Печуро.

Одной из причин, препятствовавших промышленной реализации процесса, являлись высокие энергозатраты на его проведение. Развитие современных мембранных технологий газоразделения позволит существенно их снизить. Простые расчеты показывают, что при окислении 1 м³ водорода можно получить ~6 кВт·ч энергии. Если учесть, что объемное соотношение в газе электрокрекинга C₂H₂/H₂ 1.5÷2.0, то это может перекрыть затраты на разложение углеводородов в электрической дуге. При этом, если рассматривать процесс электрокрекинга как метод утилизации отходов, представляется возможным не только решать экологические задачи, но и получать ценные продукты. Например, показано, что при утилизации жидких органических отходов электрокрекингом могут быть получены газ для сварки или консистентные смазки [24, 25]. Сажу или сажесодержащую пасту предлагалось использовать в качестве наполнителей РТИ или для приготовления красок [12, 26].

На этом перечень возможного применения продуктов электрокрекинга не исчерпан.

В последние годы отмечается увеличение спроса на олефины C₃-C₄. Одним из способов получения олефинов C₃-C₄ является димеризация этилена. Несомненно, что газ электрокрекинга, основными компонентами которого яв-

ляются ацетилен и водород, вполне может использоваться для синтеза бутенов, тем более, что научные основы этого процесса имеются [27].

Другое направление использования газа электрокрекинга может быть связано с получением на его основе углеродных нановолокон (УНВ). Для их синтеза в качестве сырья наиболее часто рассматриваются метан, алканы C_2-C_6 , этилен, пропилен, ацетилен, метилацетилен [28–33]. Для предотвращения сажеобразования при термокаталитическом разложении этих углеводородов их подают в смеси с инертным газом (чаще всего водородом). Содержание углеводородов в газе электрокрекинга близко их содержанию в таких специально подготовленных газах. Возможность получения на его основе УНВ показана в [34].

Высокое содержание в газе электрокрекинга ацетилена позволяет использовать его для пироуплотнения углеродных материалов, с целью получения на их основе углерод-

углеродных композитов, аналогичных сибуниту. Если же подвергать пироуплотнению УНВ, то можно получить материалы со значительно большей сорбирующей способностью, чем у сибунита [35].

Кроме газа, при разложении углеводородов в электрической дуге образуются сажа и жидкие высокомолекулярные соединения. Смесь высокомолекулярных соединений и сажи позволяет использовать ее для получения высокоэффективных сорбентов. Последовательной термообработкой и окислительной активацией такой смеси получен углерод-углеродный материал с адсорбционной поверхностью $\sim 680 \text{ м}^2/\text{г}$ [36].

Обобщая изложенное, можно сделать вывод, что имеются реальные предпосылки для утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга с получением ценных продуктов. Принципиальная схема возможных направлений использования продуктов электрокрекинга показана на рис. 1.

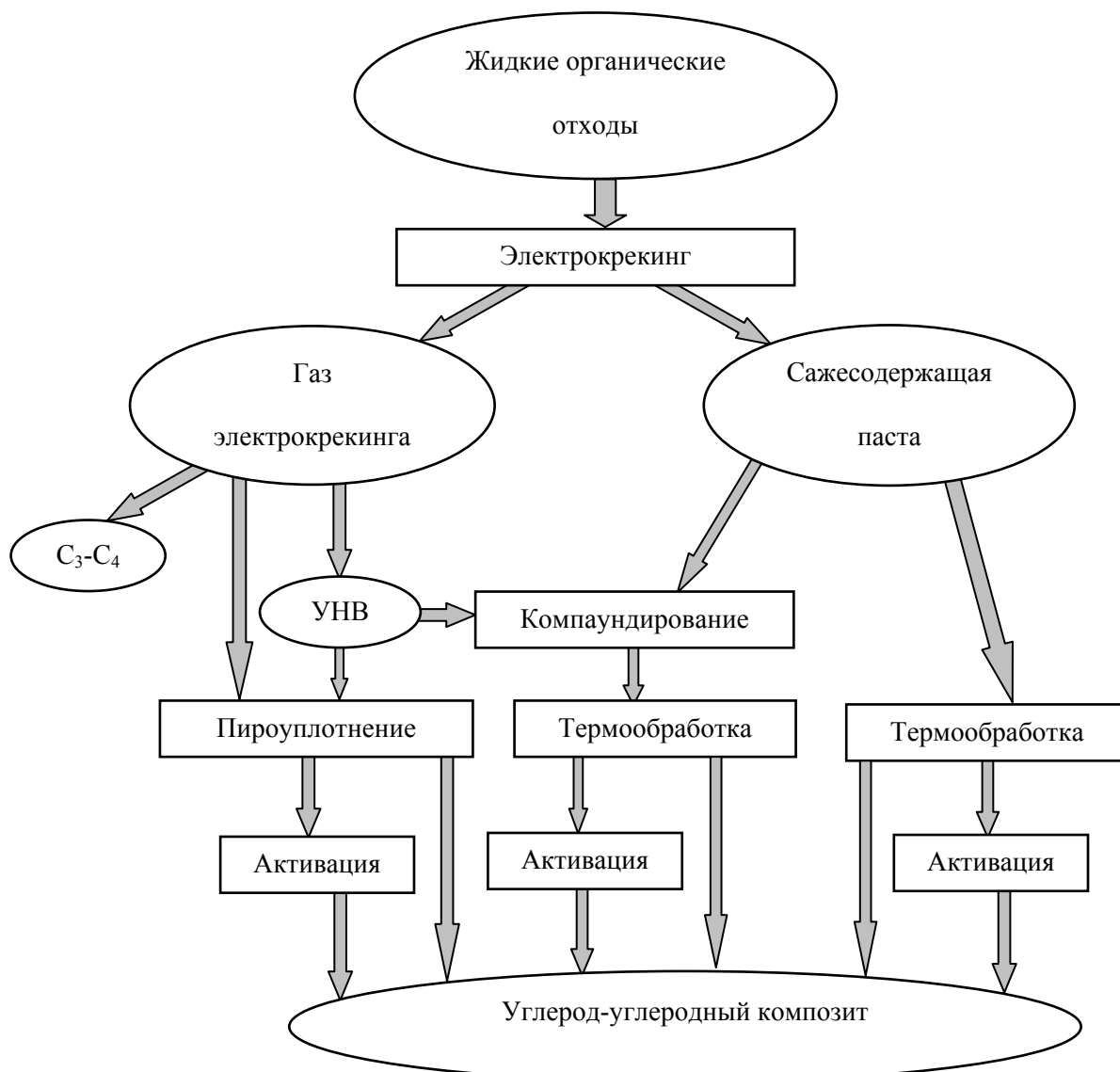


Рис. 1. Блок-схема процесса утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга и последующего использования продуктов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Попов, С. Н. Получение ацетилена из нефти / С. Н. Попов // Нефть. – 1937. – № 12. – С. 18–19.
2. Милославский, С. Е. Получение ацетилена из нефти по методу фирмы “Эр-Лирид” / С. Е. Милославский, Д. Л. Глизманенко // Автогенное дело. – 1935. – № 8. – С. 29–31.
3. Schmellenmeier, H. U. Umsetzungen von Erdöl beziehungsweise seinen Fraktionen in elektrischen Entladungen / H. U. Schmellenmeier // Chem. Techn. – 1963. – В. 15, № 11. – С. 659–662.
4. Fester, D. A. Versuche über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe in Lichtbogen / D. A. Fester // Erdöl und Kohle. – 1957. – № 12. – С. 840–842.
5. Петров, Г. Л. Исследование электропиролизера и электропиролизного газа / Г. Л. Петров // Автогенное дело. – 1948. – № 5. – С. 9–12.
6. Рогинский, С. З. Исследование крекинга масел в конденсированном разряде / С. З. Рогинский, А. Б. Шехтер // ЖПХ. – 1937. – Т. 10, № 3. – С. 473–485.
7. Исследование физико-химических изменений, происходящих в органических средах при воздействии электрических разрядов / Н. С. Печуро, А. Н. Меркурьев, Э. Я. Гродзинский, Н. И. Соколова // Сб. “Проблемы электрической обработки материалов”. – М. : Изд. АН СССР, 1960. – С. 14–24.
8. Разложение жидких углеводородов в высоковольтных электрических разрядах / С. И. Смольяников [и др.] // Сб. “Химия и химическая технология”. – Томск : Томский политехн. ин-т, 1973. – № 1. – С. 138–142.
9. Пиролиз жидких нефтяных углеводородов в высоковольтных импульсных электрических разрядах / И. И. Вишневецкий [и др.] // Сб. “Техника высоких напряжений”. – Томск : Томский политехн. ин-т, 1973. – С. 68–70.
10. Крекинг углеводородов при воздействии высоковольтного электрического разряда / С. Н. Смольяников [и др.] // Известия Томского политехн. ин-та. – 1976. – С. 70–72.
11. Schmidt, A. Über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch elektrische Lichtbogen / A. Schmidt, H. Schmidt, B. Hubald // Erdöl und Kohle. – 1963. – В. 16, № 6. – С. 693–697.
12. Песин, О. Ю. Исследование разложения органических продуктов в расплавленных средах и электрических разрядах и разработка на их основе процессов получения низших олефинов и ацетилена : дис... докт. техн. наук : 02.00.13 : защищена 18.05.80 : утв. 19.01.81. / Песин Олег Юрьевич. – М., 1980. – 535 с.
13. А. с. 649694 СССР (1979), МКИ С 07F, С 10D. Реактор для получения ацетилена / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин. – № 829714/27-3 ; заявлено 03.08.78 ; опубл. 04.10.79, Бюл. № 8. – 8 с.
14. Fester, G. A. Versuche über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe in Lichtbogen / G. A. Fester // Erdöl und Kohle. – 1957. – № 12. – С. 840–842.
15. Добрянский, А. Ф. Разложение углеводородных смесей в дуговом разряде / А. Ф. Добрянский, А. Д. Кокурин // Журн. прикл. хим. – 1974. – Т. 20, № 10. – С. 997–1004.
16. Шишаков, Н. В. Применение электрической энергии для получения ацетилена из обводненных жидких углеводородов и сырой нефти / Н. В. Шишаков, Ф. М. Топольская // Сб. “Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах”. – М. : Наука, 1966. – С. 111–121.
17. Алемаскин, С. Г. Исследование и разработка процесса переработки жидких хлорорганических отходов в электрических разрядах : дис... канд. техн. наук : 02.00.13 : защищена 19.12.78 : утв. 13.05.79 / Алемаскин Сергей Геннадьевич. – М., 1978. – 195 с.
18. Петрусенко, А. П. Разложение жидких азотсодержащих органических соединений и отходов химических производств в электрических разрядах : дис... канд. техн. наук : 02.00.13 : защищена 18.04.84 : утв. 09.12.84 / Петрусенко Александр Павлович. – М., 1984. – 193 с.
19. Альтер, С. Ю. Разложение кремнийорганических соединений и отходов химических производств в электрических разрядах : дис... канд. техн. наук : 02.00.13 : защищена 20.11.89 : утв. 24.04.90 / Альтер Сергей Юрьевич. – М., 1989. – 247 с.
20. Лапицкая, О. И. Разложение сернистых нефтепродуктов в нестационарных электрических разрядах / О. И. Лапицкая, Р. Х. Садыков, И. Е. Измайлова // Труды БашНИИ НП. – 1964. – № 7. – С. 101–108.
21. Gladish, H. The decomposition of hydrocarbons in electrical discharges / H. Gladish // Hydrocarbon Proc. & Petrol. Ref. – 1962. – Vol. 41, № 6. – P. 159–163.
22. Babcock, J. A. Design engineering of an arc acetylene plant / J. A. Babcock // Chem. Eng. Progr. – 1975. – Vol. 71, № 3. – P. 90–94.
23. Получение ацетилена электрокрекингом жидких нефтепродуктов / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин, Ц. А. Хачатрян, Г. П. Гзряян, Р. И. Эстрин // Пром-сть Армении. – 1972. – № 4. – С. 15–18.
24. А. с. 233346 СССР (1986), МКИ С 07F, С 10D. Способ переработки отходов / Р. И. Эстрин. – № 6240327/26 ; заявлено 06.12.85 ; опубл. 05.11.86, Бюл. № 28 – 19 с.
25. Пат. 2160767 РФ (2000), МКИ С 07F, С 10D. Способ получения пластической смазки / Р. И. Эстрин. – № 2000214327/07 ; заявлено 23.01.2000 ; опубл. 20.12.2000, Бюл. № 40 – 29 с.
26. Зуев, В. П. Производство сажи / В. П. Зуев, В. В. Михайлов. – М. : Химия, 1965. – 328 с.

27. Темкин, О. Н. Ацетилен: Химия. Механизм реакций. Технология / О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер. – М. : Химия, 1991. – 416 с.
28. Effect of hydrocarbon precursor on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition / Q. Li [et al.] // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 829–834.
29. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst / P. Chen [et al.] // Carbon. – 1997. – Vol. 35. – P. 1495–1501.
30. Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts / A. Fonseca [et al.] // Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process. – 1998. – Vol. 67. – P. 11–22.
31. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles / J. H. Hafner [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 296. – P. 195–201.
32. Selective synthesis of double-wall carbon nanotubes by CCVD of acetylene using zeolite supports / T. Hiraoka [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 383. – P. 679–684.
33. Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst / B. S. Liu [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 383. – P. 104–109.
34. Исмаил Али, С. Синтез углеродных нановолокон из ацетиленсодержащего газа / С. Исмаил Али, Б. В. Пешнев, А. И. Николаев // Тезисы докладов XII Междунар. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2008». – Волгоград, 2008. – С. 81–82.
35. Пат. 2348456 РФ (2001), МПК В01J21/18, В01J32/00, В01J37/08, В01J37/12. Способ получения носителя для катализаторов / Б. В. Пешнев, А. И. Николаев, В. В. Федорова. – № 2001427002/06 ; заявлено 23.03.01 ; опубл. 03.12.01, Бюл. № 28 – 16 с.
36. Пат. 2339443 РФ (2004), МПК В01J21/18, В01J32/00, В01J37/08, В01J37/12. Способ получения адсорбента / Б. В. Пешнев, А. И. Николаев, В. В. Федорова. – № 2001427002/06 ; заявлено 16.05.03 ; опубл. 30.01.04, Бюл. № 10 – 33 с.