

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 66.084.2: 661.7

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ
ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА****Луговской А.И., Чумак В.Н., Гликин М.А.****STUDY OF PYROLYSIS OF PROPANE-BUTANE MIXTURE
ON TECHNOLOGY OF AEROSOL NANOCATALYSIS****Luhovskoi A.I., Chumak V.N., Glikin M.A.**

В статье предложен и описан новый способ получения этилена — пиролиз пропан-бутановой смеси по технологии аэрозольного нанокатализа во вращающемся в горизонтальной плоскости реакторе. Изучены основные закономерности протекания пиролиза пропан-бутановой смеси: определена оптимальная интенсивность механического воздействия; проведено сравнение термического и каталитического процессов. Изучено влияние температуры на выход целевого продукта - этилена.

Ключевые слова: аэрозольный нанокатализ, механохимическая активация, пропан-бутановая смесь, этилен, пиролиз, каталитическая система, вращающийся реактор.

1. Введение. В настоящее время основными источниками получения этилена являются процессы термического пиролиза углеводородного сырья в трубчатых печах.

Для проведения термического пиролиза пропан-бутановой смеси в трубчатых печах необходимо дорогостоящее оборудование, высокие температуры и необходимость использования больших количеств водяного пара. Проведение термического пиролиза пропан-бутановой фракции имеет множество недостатков и предполагает весьма высокую себестоимость конечной продукции.

Помимо термического пиролиза, данный процесс можно вести с применением катализаторов. Но в настоящее время в Украине нет промышленных установок получения этилена каталитическим пиролизом алканов C₃-C₄. Сдерживающим фактором является отсутствие высокоэффективных катализаторов. Применение большинства из них ограничивается низкой селективностью (например, оксиды хрома,

молибдена и вольфрама), необходимостью использования высоких температур – около 800 °С, при которой происходит разрушение структуры носителей, а также быстрой дезактивации их в следствии коксообразования [1].

Решение проблем каталитического пиролиза найдены с помощью технологии аэрозольного нанокатализа (AnC - Aerosol nanoCatalysis). Основы AnC были разработаны советскими учеными под руководством Гликина М.А. в Северодонецком отделении ГИАП [2]. В основе технологии AnC лежат механохимические эффекты, возникающие при постоянном механическом воздействии на каталитически активное вещество. Каталитическая система в технологии AnC представляет собой движущийся диспергирующий материал (ДМ). В процессе непрерывного движения диспергирующего материала, постоянных ударов и трения, происходит механохимическая активация (МХА) катализатора, которая приводит к изменению термодинамических потенциалов активируемого вещества, возникают дефекты поверхности, измельчение до наноразмерного состояния [3].

Главной целью исследования является изучение основных закономерностей протекания каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси в условиях технологии аэрозольного нанокатализа во вращающемся в горизонтальной плоскости реакторе:

- реализация базовых принципов технологии AnC во вращающемся реакторе, проведение экспериментов по каталитическому пиролизу пропан-бутановой смеси;

- доказательство протекания каталитических процессов в установке, изучение политермии термокаталитических и каталитических превращений;

- изучение влияния интенсивности механохимической активации на эффективность процесса (селективность, степень конверсии);

- математическая обработка и феноменологический анализ экспериментальных данных, выбор наиболее оптимального варианта параметров процесса.

2. Анализ современного уровня исследований в области AnC. Реализация каталитических процессов в условиях технологии AnC (без носителя) приводит к снижению количества каталитически активного вещества (до 10^6 раз), а также снимает ограничения (механические и термические), связанные с применением носителя [4]. В условиях данной технологии можно снизить температурную область протекания деструктивных превращений и повысить степень конверсии сырья.

Первоначально технология аэрозольного нанокатализа была реализована в аппарате с движением каталитической системы в режиме псевдооживленного слоя (ПОС). Этот процесс называется аэрозольным нанокатализом в псевдооживленном слое (AnC-FB – Aerosol nanoCatalysis with Fluidized Bed). В данном процессе механохимическая активация катализатора осуществлялась за счет псевдооживления диспергирующего материала. В этом варианте технология требовала значительных расходов реагентов и соблюдения узких газодинамических режимов.

На следующем этапе развития технологии AnC было предложено проводить исследования на установках с виброударным или виброоживленным слоем (ВОС), где механохимическая активация катализатора осуществляется за счет вертикальных возвратно-поступательных движений лабораторного реактора и каталитической системы, находящийся внутри него [5]. Процесс был назван аэрозольным нанокатализом в виброоживленном слое (AnCVB – Aerosol nanoCatalysis with Vibrating Bed). Производительность реактора с виброударным слоем оказалась выше, чем реактора с ПОС, кроме того, появились новые возможности управления кинетикой процессов [6]. Однако при масштабировании возникают определенные трудности, связанные с колебанием больших масс каталитической системы, что затрудняет переход к промышленной реализации разработанных процессов.

Данная технология AnC была реализована во вращающемся реакторе, принцип действия которого основан на, уже давно применяемых в промышленности, шаровых мельницах. Они являются одними из наиболее простых с инженерной точки зрения, а также энергоэффективных машин (в отличие от реакторов с ПОС и ВОС) подходящих для реализации технологии AnC. А главное, при реализации процесса во вращающемся реакторе не возникает трудностей с масштабированием аппарата до размеров, тре-

буемых в промышленности (данная проблема возникла при реализации технологии в аппаратах иных конструкторских типов). Упомянутое качество вращающегося реактора позволит реализовать технологию AnC в промышленности.

3. Экспериментальная часть.

На рис. 1 представлена принципиальная схема лабораторной установки для проведения экспериментов по исследованию процесса пиролиза пропан-бутановой смеси в лабораторных условиях.

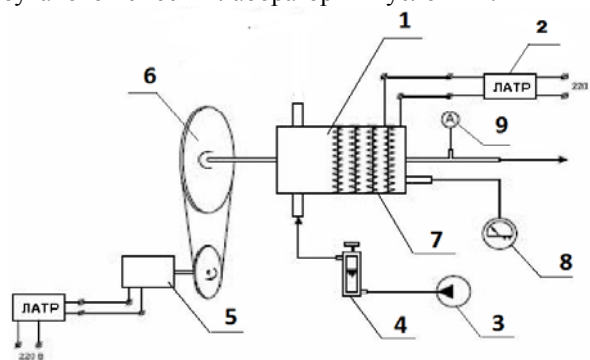


Рис. 1. Схема лабораторной установки

- 1 – реакционный аппарат; 2 – лабораторный автотрансформатор регулируемый (ЛАТР);
- 3 – баллон с пропан-бутановой смесью; 4 – ротаметр;
- 5 – электродвигатель; 6 – передаточный механизм;
- 7 – электроспираль; 8 – термопара; 9 – пробоотбор

Пропан-бутановая смесь из баллона (3) подается через ротаметр (4) во вращающийся реактор (1). Герметичность реактора обеспечивалась многочисленными уплотнениями с использованием граффлекса и двумя сальниковыми узлами. Нагрев осуществляется с помощью электроспираль (7), на которую надеты керамические кольца. Реактор вращается при помощи электродвигателя (5) и передаточного механизма (6). Передаточный механизм состоит из ведущего и ведомого шкивов и гибкого элемента – ремня. Напряжение сети, которое подается для работы электродвигателя и электроспираль регулируется при помощи лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). В реакторе имеется отверстие для измерения температуры с помощью термопары (8). Так же в реакторе предусмотрено отверстие для пробоотбора (9).

В качестве исследуемого сырья использовался сжиженный газ состава, % об.: пропан – 75, бутан – 10, изобутан – 12, азот – 3. Объем вращающейся реакционной зоны – 90 см^3 . Исследуемая смесь подавалась со скоростью 370 л/час . Расчетное время контакта составляло $0,123 \text{ с}$. Исследуемый температурный интервал – $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$. Изменение интенсивности механического воздействия – скорости вращения реактора в диапазоне $0,5\text{-}7 \text{ об/с}$. Эксперименты проводились на пустом реакторе, на реакторе со стеклянными шариками, и реакторе, заполненном каталитической системой. Каталитическая система, состоящая из стеклянных шариков (диаметром $0,8\text{-}2 \text{ мм}$) и свободного катализатора – Cr_2O_3 , с концент-

рацией в реакционной зоне 10 г/м^3 , готовилась по стандартной методике [8]. Каталитическая система занимала 50% объема реакционной зоны. Газовая проба анализировалась на хроматографе «ЛХМ».

4. Материалы и результаты исследования.

Вращающийся реактор (рис.2) — инженерное решение, позволяющие реализовать базовые принципы аэрозольного нанокатализа в простом конструкторском исполнении: совместить машину измельчения — шаровую мельницу и химический реактор в одном аппарате.

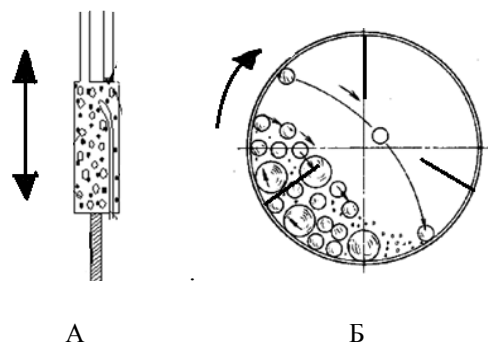


Рис. 2. «А» — реактор с виброожиженным (вибродударным) слоем. «Б» — вращающийся реактор. Стрелкой указано направление движения

Данное решение было предложено в работе [7] в качестве альтернативы существующим реакторам, используемым в технологии AnC.

В процессе реализации этого решения в лабораторном масштабе, первоочередной задачей стояло доказательство протекания каталитических процессов в реакторе подобного типа, также устойчивости и воспроизводимости показателей во времени. Измеряемым параметром — функцией отклика для процесса пиролиза пропан-бутановой смеси является объемная доля этилена в газовой пробе. При прочих равных условиях (температура $750 \text{ }^\circ\text{C}$, время пребывания $0,123 \text{ сек.}$), отбирались пробы при подаче сырья в:

- пустой реактор;
- реактор, заполненный только диспергирующим материалом;
- в реактор, заполненный каталитической системой, подготовленной по отработанной в AnC методике запыления (ДМ, предварительно запыленный катализатором с навеской свободного катализатора) (рис.3).

На протяжении этой серии экспериментов, скорость вращения реактора составляла 2 об/сек. Результат считался удовлетворительным при трехкратном повторении.

Нестабильность результатов в начале эксперимента связана с остаточным содержанием воздуха в реакционной камере. Через некоторое время после начала эксперимента подаваемое сырьё полностью вытесняет оставшейся воздух и показатели стабилизируются и воспроизводятся с удовлетворительной

точностью, что свидетельствует о герметичности узлов и соединений реактора. Резкое отличие процентного содержания этилена в экспериментах на пустом реакторе, реакторе со стеклянными шариками, и реакторе, заполненном каталитической системой, свидетельствует о протекании каталитических процессов.

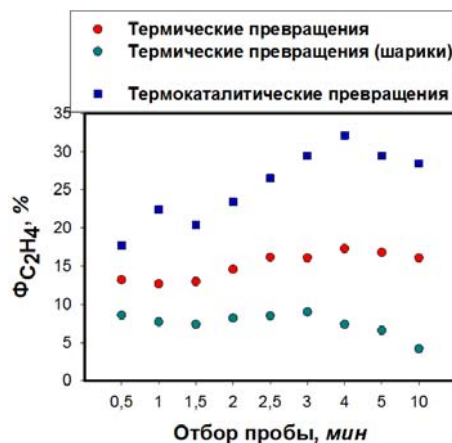


Рис. 3. Зависимость объемной доли этилена в газовой пробе от времени опыта

Следующим шагом, после доказательства протекания каталитических процессов в реакторе, было исследование температурных зависимостей (рис. 4).

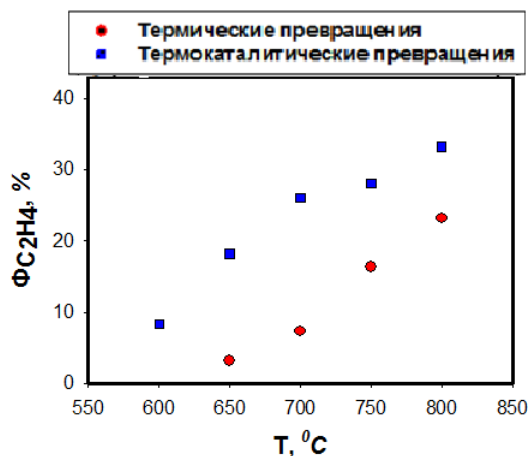


Рис. 4. Зависимость объемной доли этилена в газовой пробе от температуры: термические и термокаталитические превращения

С ростом температуры выход этилена закономерно возрастает, причём при термокаталитическом превращении он выше, чем при термическом. Температура зажигания каталитического процесса составила $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Это на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем при термическом превращении. Данное явление даёт основание предположить, что катализатор снижает активационный барьер процесса. Разница между выходами этилена при термическом и термокаталитическом процессе (при одинаковых температурах) объясняется снижением энергии активации химической ре-

кции, вследствие воздействия катализатора на исходные вещества.

Заключительный этап исследования состоял в изучении того как изменение режима механохимической активации влияет на параметры, в которых выражается эффективность процесса: степень превращения сырья и выход этилена (рис. 5).

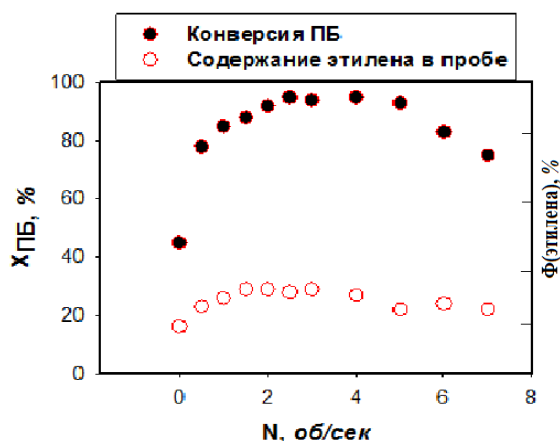


Рис. 5. Изменение конверсии и объемной доли этилена в пробе в зависимости от скорости вращения (750 °C)

Способ, интенсивность и количество механического воздействия являются одним из специфических управляющих параметров технологии. Влияние скорости вращения на степень конверсии и селективность по этилену имеет кажущийся бессистемный характер. Объяснение подобных явлений не является первоочередной задачей исследования. Большее значение на данном этапе имеет решение задачи по нахождению оптимальной величины интенсивности воздействия, при которой достигается максимальная степень превращения сырья или селективность по этилену в заданных условиях.

При заданных условиях эксперимента, наибольшей селективности и, как следствие, скорости реакции по этилену, удалось достигнуть при скорости вращения 3 об/сек. Исходя из этого, дальнейшие эксперименты по исследованию влияния прочих управляющих параметров на скорость пиролиза будут осуществляться именно при такой скорости вращения.

Линеаризация уравнения позволяет рассчитать методом наименьших квадратов коэффициенты уравнения и порядок реакции по скорости вращения:

$$k = k_0 \cdot 10 \cdot N^{1,2} \quad (0,5 - 4 \text{ об/с.})$$

$$k = k_0 \cdot 8,3 \cdot N^{-0,7} \quad (4,5 - 7,5 \text{ об/с.})$$

Снижение степени конверсии и содержания этилена в пробе при увеличении оборотов более 4,5 за секунду, объясняется действием центробежных сил, которые прижимают каталитическую систему к стенкам цилиндрической реакционной зоны.

Выводы.

1. В ходе экспериментов были реализованы базовые принципы технологии AnC во вращающемся реакторе, проведены скрининговые эксперименты по каталитическому пиролизу пропан-бутановой смеси.

2. Отработана методика проведения экспериментов: была обеспечена герметичность установки и достигнуто воспроизводство результатов с удовлетворительной точностью.

3. Экспериментальным методом доказано протекание каталитических процессов в реакторе. Изучено влияние температуры на выход целевого продукта.

4. В ходе экспериментов была определена оптимальная интенсивность механического воздействия – скорость вращения реакционной камеры 3 об/с.

5. Посредством анализа экспериментальных данных, предложен наиболее оптимальный вариант параметров процесса: температура – 750 °C, скорость вращения – 3 об/с.

В работе была осуществлена предэксплуатационная проверка в действии теории аэрозольного нанокатализа во вращающемся реакторе на примере процесса пиролиза пропан-бутановой смеси.

В ходе работы были проведены эксперименты на лабораторной установке. С их помощью были изучены основные закономерности протекания каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси в условиях технологии аэрозольного нанокатализа во вращающемся реакторе.

Следующим этапом исследований планируется изучение влияния специфических управляющих параметров (концентрации свободного катализатора, вида катализатора, размеров и типа диспергирующего материала, его объемной доли в реакционном объеме и др.) на показатели эффективности процесса пиролиза пропан-бутановой смеси в условиях технологии AnC.

Литература

1. Гориславец С.П. Пиролиз углеводородного сырья / С.П. Гориславец, Д.Н. Тменов, В.И. Майоров. – К.: Наукова думка, 1977. – 309 с..
2. Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8/08, 8/32. Способ осуществления газофазных химических процессов (аэрозольный катализ): Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8/08, 8/32 / Гликин М.А., Пихтовников Б.И., Новицкий В.С., З.Н. Мемедляев, Д.А. Кутакова, И.Н. Виск, Е.М. Принь; Патентообладатель – Общество с ограниченной ответствен. «НИТРОХИМ» (RU). - №94011388; Заявл. 1.04.94.
3. Молчанов В.В. Механохимия катализаторов / Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии - 2000, №69(5). – С. 476-493.
4. Гликин М.А. Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии – 1996. – Т. 30, №4, С. 430-435.
5. Глікіна І.М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі.// Автореферат дисертації на

здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук., Львів. 2005. 20 с.

6. Гликин М.А. Аэрозольный нанокатализ. Изучение процесса крекинга n-пентана до олефинов / Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликina И.М., Мамедов Б.Б. // Химична промисловість України. – 2005. - №4. – С. 30-38.
7. Шершнёв С.А. Получение углеводородов из синтез-газа по технологии аэрозольного нанокатализа. Дисс... канд. техн. наук: 05.17.04./Шершнёв Сергей Анатольевич – Луганск, 2012. – 129 с.
8. Кудрявцев С.А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом. Дисс... канд. техн. наук: 05.17.07. / Кудрявцев Сергей Александрович – Львов. – 2006. – 160 с.

References

1. Gorislavets S.P. Pyrolysis of hydrocarbon raw materials / Gorislavets S.P., Tmenov D.N., Mayorov V.I. - K.: Naukova dumka, 1977. - 309 p.
2. Pat 2081695 Rossijskaja federacija, MKI B 01 J 8/08, 8/32. Sposob osushestvlenija gazofaznykh khimicheskikh processov (aerosolnij kataliz): Pat 2081695 Rossijskaja federacija, MKI B 01 J 8/08, 8/32 / Glikin M.A., Pikhovnikov B.I., Novitskij B. S., Memedlyev Z.N., Kutakova D.A., Viks I.N., Prin E.M; Obshestvo «NITROKHM» (RU). - №94011388; 1.04.94.
3. Molchanov V.V. Mekhanokhimija katalizatorov / molchanov V.V., Bujanov R.A. // Uspekhi khimii – 2000, №69(5). – P. 476-493.
4. Glikin M.A. Aerosolnij kataliz // Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii – 1996. T. 30, № 4, P. 430-435.
5. Glikina I.M. Osnovy tekhnologii aerosolnoji nanokatalitychnoji pererobky organichnykh spoluk u vibrozhiženomu shari. // Avtoreferat disertacii na zdobuttja naukovogo stupenya kandidata technichnykh nauk., Lviv. 2005. 20 p.
6. Glikin M.A. Aerosolnyj nanokataliz. Izuchenije processa krekinga n-pentana do olefinov / Glikin M.A., Kudryavtsev S.A., Glikina I.M., Mamedov B.B. // Khimichna promislivost Ukrainy. -2005. - №4. – P. 30-38.
7. Shersnev S.A. Poluchenije uglevodorodov iz sintez-gaza po tekhnologii aerosolnogo nanokataliza. Diss... k.t.n. 05.17.04/Shersnev Sergej Anatoljevich – Luhansk, 2012. – 129 p.
8. Kudryavtsev S.A. Osnovy tekhnologii poluchenija benzinivoj frakcii i etilena aerosolnym nanokatalysom. Diss.. k.t.n.: 05.17.07. / Kudryavtsev S.A.-Lvov.-2006.-160 p.

Луговської А.І., Чумак В.Н., Глікін М.А. Отримання етилену піролізом пропан-бутанової суміші за технологією аерозольного нанокаталізу.

У статті запропонований і описаний новий спосіб отримання етилену - піроліз пропан-бутанової суміші за технологією аерозольного нанокаталізу в обертovому в горизонтальній площині реакторі. Вивчено основні закономірності перебігу піролізу пропан-бутанової суміші: визначена оптимальна інтенсивність механічного впливу; проведено порівняння термічного та каталітичного процесів. Вивчено вплив температури на вихід цільового продукту - етилену.

Ключові слова: аерозольний нанокатализ, механохімічна активація, пропан-бутанова суміш, етилен, піроліз, каталітична система, обертovий реактор.

Luhovskoi A.I., Chumak V.N., Glikin M.A. Producing ethylene by pyrolysis of propane-butane mixture on technology of aerosol nanocatalysis.

This paper proposes and describes a new method for the producing ethylene - the pyrolysis of propane-butane mixture on technology of aerosol nanocatalysis in a rotating in the horizontal plane reactor. The main regularities of flow pyrolysis of propane-butane mixture: optimal intensity of mechanical action was determined; comparison of thermal and catalytic processes was conducted. The effect of temperature was studied on yield of target product - ethylene.

Keywords: aerosol nanocatalysis, mechanochemical activation, propane-butane mixture, ethylene, pyrolysis, catalytic system, rotating reactor.

Луговської Артур Ігорович – аспірант кафедри Хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля artur.luhovskoi@i.ua

Чумак Вікторія Миколаївна – магістр кафедри Хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля ro.sh.2.28@mail.ru

Глікін Марат Аронович — заслужений діяч науки і техніки України, д.т.н., професор кафедри Хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

Рецензент: д.т.н., професор **Суворін О.В.**

Стаття подана 28.10.2016