

Заседание Научного совета РАН по физике низкотемпературной плазмы
24 декабря 2024 г.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ



ИНХС РАН

И.В. Билера

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

План доклада

- Получение ацетилена из углеводородного сырья. История и современность
 - Ацетилен, его свойства и значение
 - Промышленное производство ацетилена в электрофизических процессах
 - Лабораторные исследования
- Кинетическое моделирование получения ацетилена из углеводородного сырья
 - Кинетическое моделирование получения ацетилена из углеводородного сырья. История и современное состояние.
 - Описание кинетической модели
 - Полученные результаты
- Выводы

Ацетилен

Применение ацетилена:

- исходное сырье для синтеза мономерных веществ (винилхлорид, винилацетат, акрилонитрил, хлоропрен, бутандиол, винилфторид и др.) из которых получают химические волокна, пластмассы, каучуки и другие ценные материалы;
- в металлообрабатывающей промышленности и в строительстве для резки и сварки металлов;
- получение сажи и полиацетилена;
- другие применения.

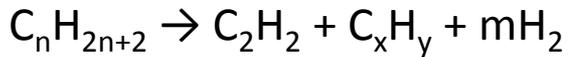
Современные промышленные способы получения ацетилена:

- ✓ Карбидный метод с 1895 г.
- ✓ Разложение углеводородного сырья в электрической дуге (электродуговой метод) с 1940 г.
- ✓ Окислительный пиролиз углеводородного сырья с 1942 г.
- ✓ Выделение из продуктов высокотемпературного пиролиз углеводородов

Особенности электродугового метода по сравнению с окислительным пиролизом:

- потребность в углеводородах меньше примерно в 2 раза,
- потребление электроэнергии выше, но она может быть обеспечена независимо от углеводородного топлива (атомная энергия, гидроэлектроэнергия, дешевый уголь),
- выше концентрация ацетилена в смеси продуктов, в смеси продуктов отсутствует CO.

Ацетилен

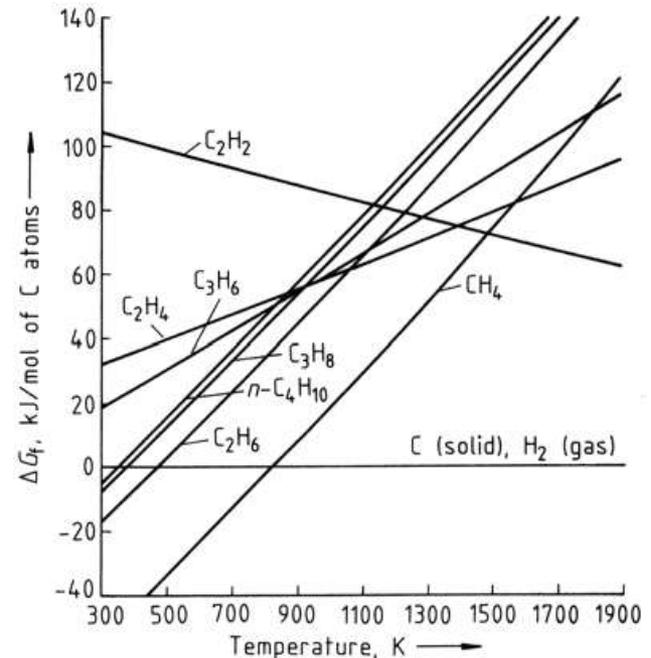


При температурах выше 1500 К ацетилен становится более стабильным, чем другие углеводороды. До 3500 К в равновесной смеси основной компонент – конденсированный углерод.

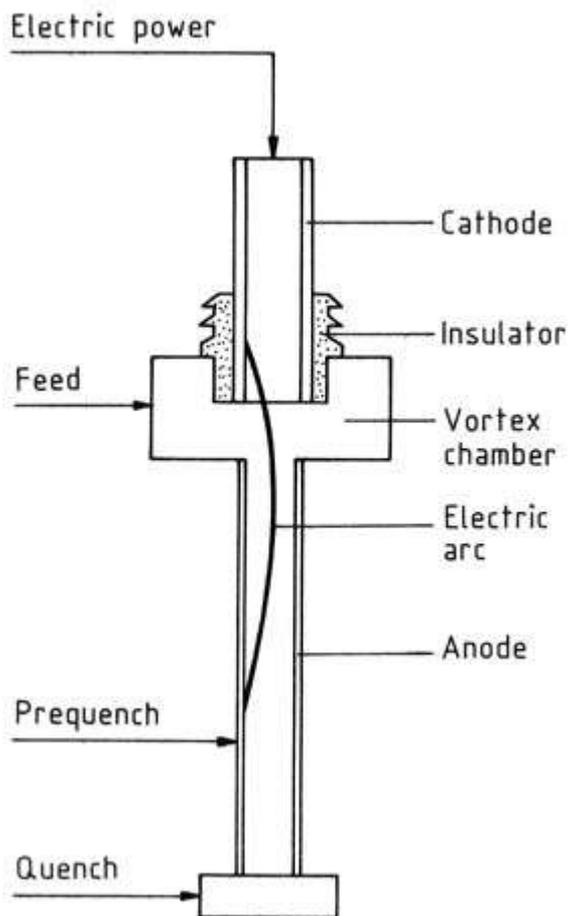
Ацетилен и его гомологи диацетилен C_4H_2 , метилацетилен C_3H_4 , вилацетилен C_4H_4 (побочные продукты его промышленного производства) имеют большой потенциал для получения различных ценных продуктов и в настоящее время интерес к промышленному производству и применению ацетилена растет.

Для увеличения потребления ацетилена необходимо снижение стоимости его производства относительно стоимости производства этилена. Улучшению экономики производства ацетилена из углеводородного сырья будет способствовать использование побочных продуктов: водорода, высших гомологов ацетилена.

Актуальная задача – разработки новых, экономически эффективных вариантов производства ацетилена; одно из средств для ее решения – подготовка компактных кинетических механизмов, пригодных для моделирования образования ацетилена, других углеводородов и сажи при конверсии углеводородов.



Получение ацетилена электродуговым методом



1940 г. процесс фирмы Хюльс (Германия)

Годовая производительность завода в Хюльсе в 1993г.
ацетилен – 120 тыс. тонн,
этилен – около 50 тыс. тонн,
водород – $400 \cdot 10^6$ м³,
углерод и сажа – 54 тыс. т тонн,
ароматические соединения – 9,6 тыс. тонн.

После 1993 г. годовая производительность по ацетилену – 40 тыс. тонн.

| Продукты | Водяная закалка, % об. | Двухстадийная закалка, % об. |
|----------|------------------------|------------------------------|
| Ацетилен | 14,5 | 15,9 |
| Этилен | 0,9 | 7,1 |
| Водород | 63,4 | 50,1 |

Получение ацетилена из жидкого углеводородного сырья

Особенности:

Тепло электрической дуги передается только в окружающую ее жидкость и сырье нагревается, подготавливаясь к реакции.

Газообразные продукты реакции немедленно охлаждаются окружающей жидкостью, что существенно упрощает закалку.

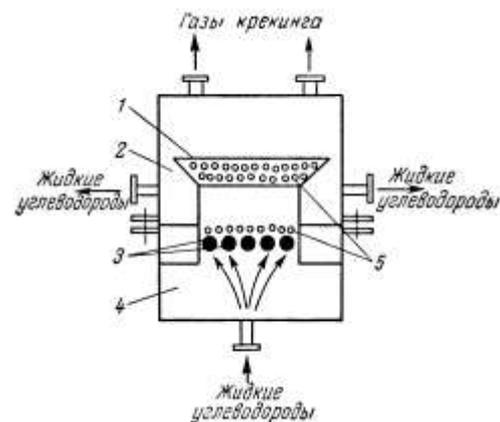
Заметное образование сажи, необходимость фильтрации и циркуляции жидкого углеводородного сырья.

1932 – 1934 гг. процесс Татарина (г. Ленинград),
опытная установка в г. Баку.

1935 г. опытная установка фирмы Air Liquide
(Франция)

1950 – 1951 гг. опытная установка фирмы Griffin
Process Co. (Великобритания)

Реактор Н.С. Печуро (МИТХТ)



Из 1 кг нефтяного сырья 1,25 - 1,35 м³ пирогаза. Состав (% об.):

ацетилен и его гомологи 29 – 32,

олефины (этилен, пропилен) 8 – 11,

алканы (метан, этан) 2,6

водород от 52 – 58.

Выход сажи 0,15 – 0,25 кг/ кг C₂H₂.

Удельные затраты энергии (без затрат на выделение ацетилена): 9,5 – 10 кВт·ч/ кг C₂H₂.

- 1 – улавливающий козырек,
- 2, 4 – изолированные реакционные камеры,
- 3 – электроды,
- 5 – шарики из электропроводящего материала

Пиролиз углеводородов в плазменной струе

Особенности дугового процесса

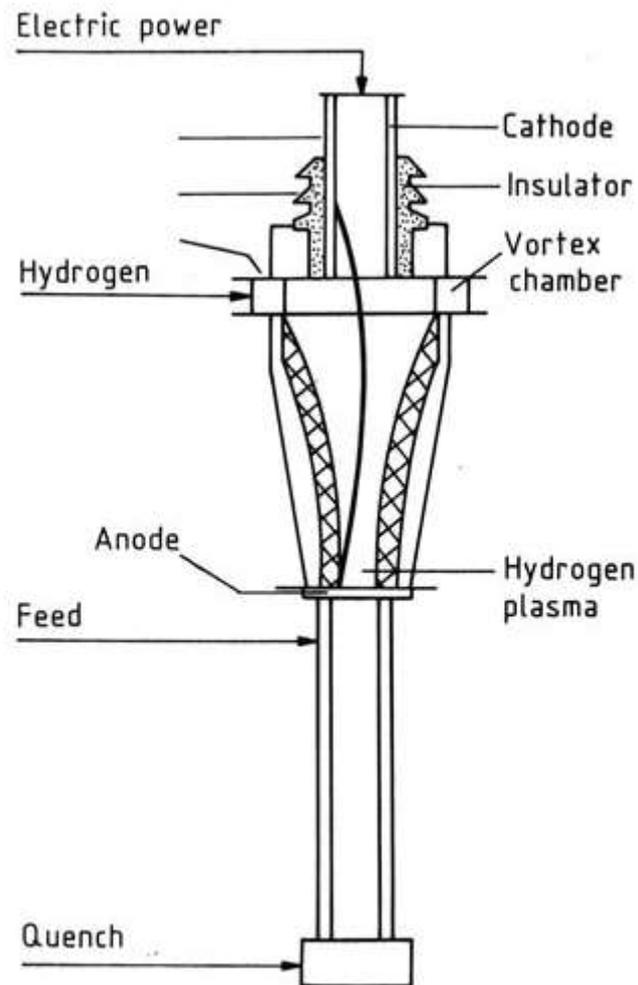
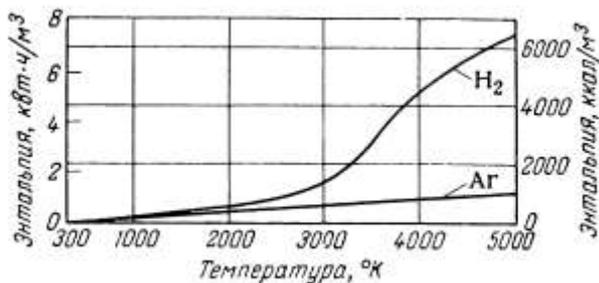
Деструкция части углеводородного сырья при контакте с электрической дугой → потеря части сырья, непроизводительный расход энергии

При деструкции образуются сажа, осмол, другие углеводороды → осложнение и удорожание выделения ацетилена



Пиролиз углеводородного сырья в струе плазмы.
Плазмообразующий газ – Ar, H₂, N₂, CH₄, H₂O

Изменение энтальпии водорода и аргона
в зависимости от температуры

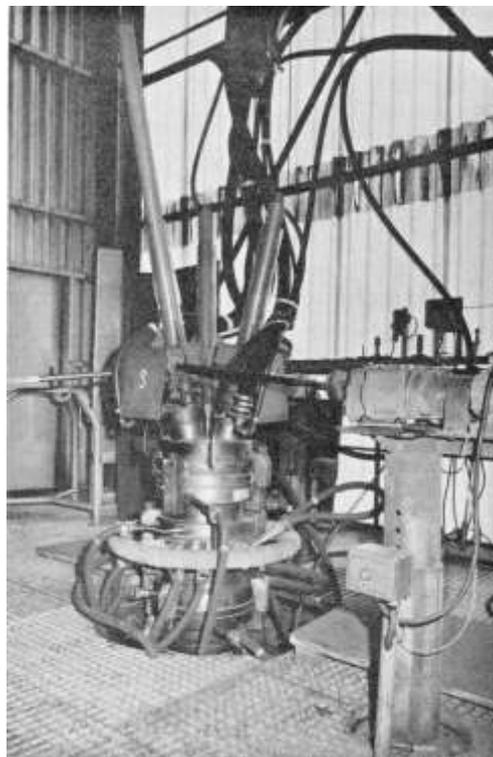


Пиролиз углеводородов в плазменной струе водорода. Промышленные испытания

Процесс фирмы Хэхст (Hoechst)

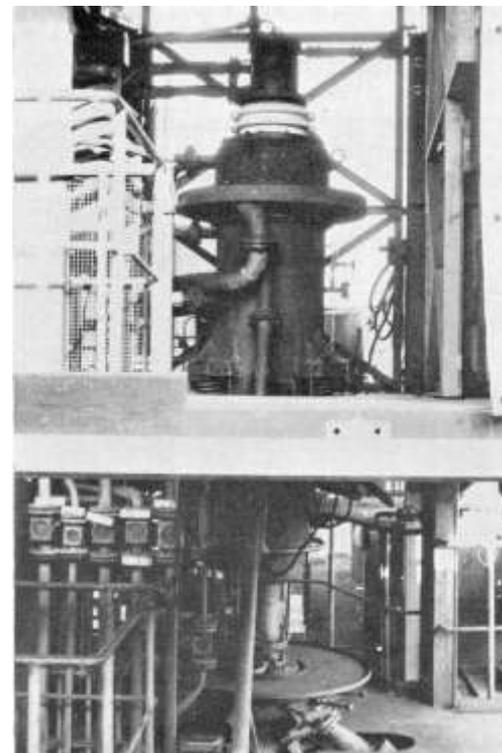
AC plasma generator 10000 kW

AC pilot plant



Процесс фирмы Хюльс (Hüls)

DC plasma generator 8500 kW



Технико-экономические показатели различных способов (на 1 т ацетилена)

| Технико-экономические показатели | Электрокрекинг метана | Двухступенчатый процесс | Пиролиз метана в плазме | Пиролиз бензина в плазме |
|-----------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Расход природного газа, m^3 | 4600 | 3000 | 2700 | — |
| Расход водорода, m^3 | — | — | 3 000 | 3 000 |
| Расход бензина, m^3 | — | 0,9 | — | 2,4 |
| Выход ацетилена в расчете на метан, % | 42 | 42 | 63,5 | — |
| Выход ацетилена в расчете на бензин, % | — | 41,2 | — | 41,2 |
| Концентрация ацетилена в реакционных газах, % | 13,0 | 13,0 | <u>16,5</u> | 14,0 |
| Расход электроэнергии, $квт \cdot ч$ | 12 500 | <u>9 100</u> | 11 000 | 10 200 |
| Расход пара, t | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Расход воды, m^3 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Относительная себестоимость, % | 100 | 75 | 107 * | 89 * |
| Удельные капиталовложения, % | 100 | 80 | 90 * | 80 * |

* Оценка.

Экспериментальные исследования плазмохимического получения ацетилена в лабораторном масштабе

Билера И.В., Лебедев Ю.А. Плазмохимическое получение ацетилена из углеводородов: история и современное состояние (обзор). *Нефтехимия*, 2022, 62(2), 154-180 [*Petroleum Chemistry*, 2022, 62(4), 329–351].

60-70 гг. XX века, СССР

МГУ (Ильин Д.Т., Еремин Е.Н.)

ИНХС РАН (Полак Л.С. с сотрудниками)

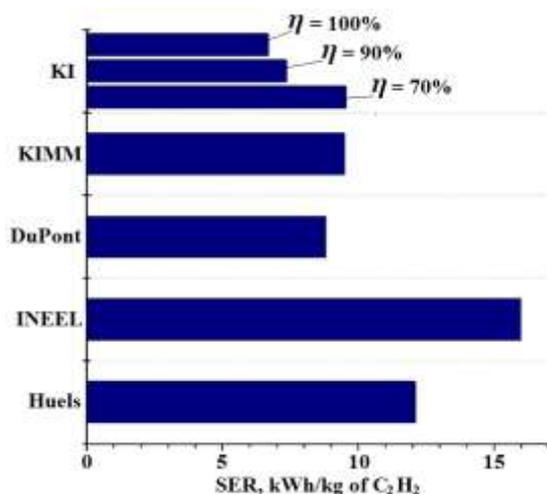
ЭНИн (Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н.)

90 гг. Курчатовский институт атомной энергии

Неравновесная плазма

Удельные затраты энергии (без затрат на выделение ацетилена): 7-8 кВт·ч/ кг C₂H₂

Получение ацетилена в термической, микроволновой и неравновесной плазме



* Kang H., Lee D. h., Kim K., Jo S., Pyun S., Y. Song, Yu S. *Fuel Process Technol.*, 2016, 148, 209-216.

Микроволновой разряд + катализатор
В присутствии Ni катализатора увеличилась конверсия метана и селективности образования этана и этилена.

Словецкий Д.И. (2006):

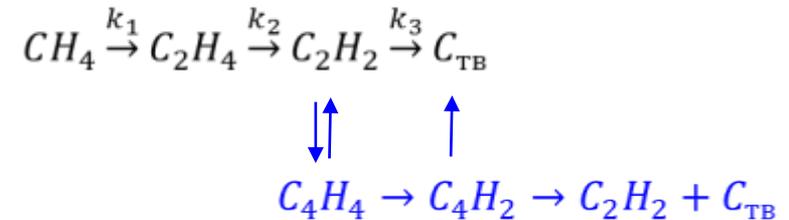
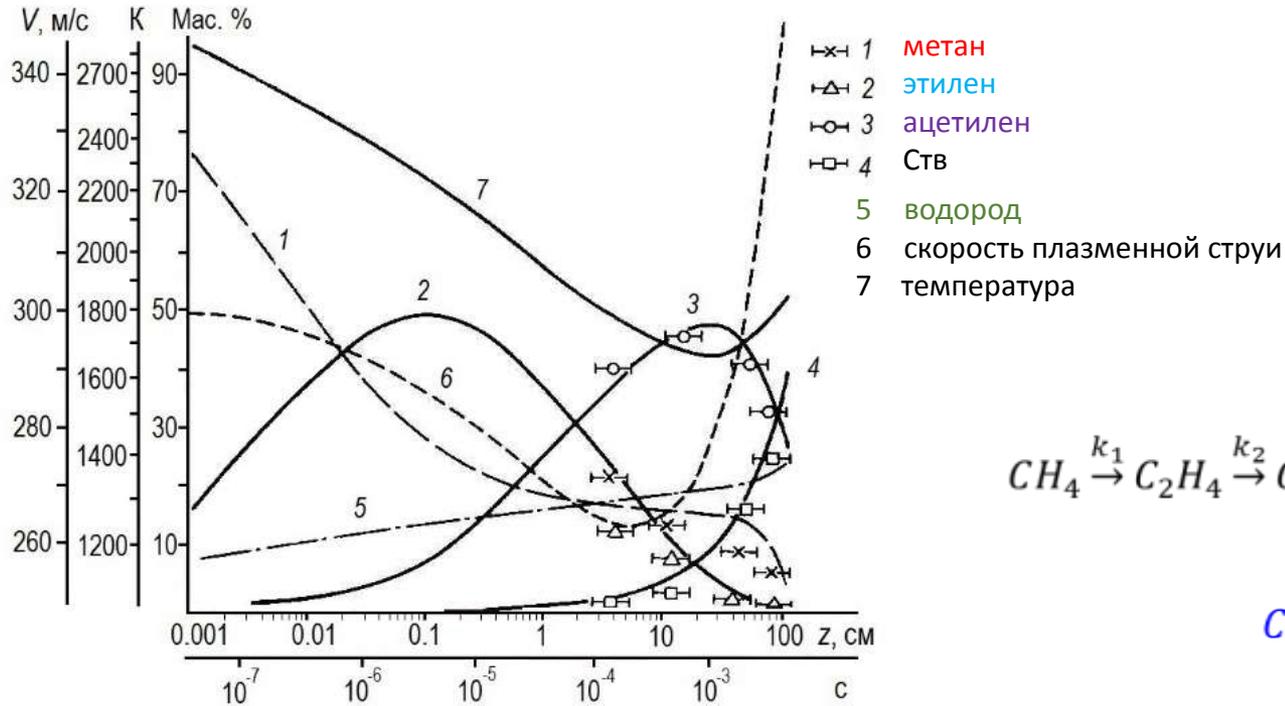
Применение низкотемпературной термической плазмы наиболее перспективно при высокой производительности (например, более 1 т/ч ацетилена и водорода). При производительности менее 100 кг/ч ацетилена и 300 м³/ч водорода может быть оправданным применение неравновесной плазмы.

Кинетическое моделирование получения ацетилена из углеводородного сырья

- Кинетическое моделирование получения ацетилена из углеводородного сырья. История и современное состояние.
- Описание кинетической модели
- Полученные результаты

Кинетическое моделирование. ИНХС РАН

Зависимость изменения концентраций продуктов разложения метана, температуры (T , К) и скорости плазменной струи (u) от времени или от координаты z . Начальные условия: $T_0 = 3000$ К, $u = 300$ м/с; компоненты (мас. доли): $C(\text{CH}_4) = 0,95$, $C(\text{H}_2) = 0,05$, $C(\text{C}_2\text{H}_4) = C(\text{C}_2\text{H}_2) = C(\text{C}) = 0$.



Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 12-51

Полак Л.С. Низкотемпературная плазма в нефтехимии // Нефтехимия, 1967, 7(3), 463

Кинетическое моделирование. Литературные данные

Полак Л.С. и др. *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме*. М.: Наука, 1965. С. 12-51

Расчеты разложения метана с образованием этилена, ацетилена, сажи и водорода по схеме Касселя.

Словецкий Д.И. и др. // Химия высоких энергий, 2002, 36(1), 44

Кинетический механизм, 87 реакций с участием молекул, атомов, радикалов и возбужденных частиц.

Fincke J.R. et al. // Plasma Chem. Plasma Process., 2002, 22 (1), 105

Кинетический механизм, 65 реакций с участием молекул, атомов и радикалов.

Dors M., Nowakowska H., Jasinski M., Mizeraczyk J. // Plasma Chem. Plasma Process., 2014, 34(2), 313

Кинетический механизм на основе The Leeds methane oxidation mechanism, Version 1.5 [Hughes K.J. et al. // Int. J. Chem. Kinet., 2001, 33(9), 513], состоит из 47 реакций. 0D модель для реактора постоянного объема и 1D модели для проточного реактора и для связки реакторов постоянного объема и проточного реактора.

Cheng Y., et al. // Chem. Eng. J., 2017, 315, 324 и An H., et al. // Fuel Process. Technol., 2018, 172, 195

Кинетический механизм из 2 частей: для газовой фазы USC Mech Version II [Hai Wang, et al. 2007], для ПАУ основан на механизме **Аппеля-Бокхорна-Френклаха** [Appel J., et al. // Combust. Flame, 2000, 121, 122]

Ma J., et al. // Int. J. Hydrogen Energy, 2016, 41(48), 22689

Реактор идеального вытеснения, кинетический механизм Маринова [Marinov N.M. et al. // Combust. Flame, 1998, 114(1-2), 192].
Образование твердого углерода – по суммарной реакции [Holmen A, et al. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1976, 15(3),439]

Zhang H., et al. // Chem. Eng. J., 2018, 345, 67

Коаксиальный реактор. Эксперимент и расчеты по 0D модели. Кинетический механизм, 286 реакций с участием молекул, атомов, электронов, радикалов и возбужденных частиц.

Heijkers S., et al. // J. Phys. Chem. C, 2020, 124(13), 7016

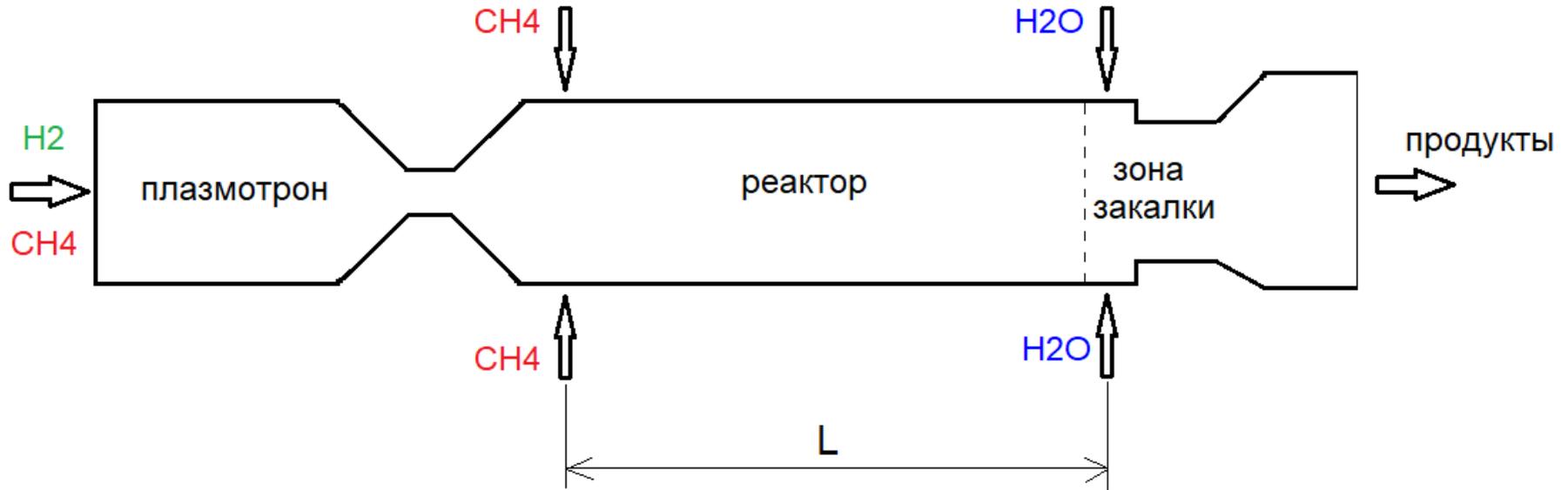
Расчеты по кинетической модели в барьерном разряде, в микроволновой плазме и в реакторе с вращающейся скользящей дугой. Показано, что определяющее значение на превращение оказывает температура, а колебательно-поступательная неравновесность пренебрежимо мала во всех исследованных метановых плазмах.

Детальные кинетические схемы пиролиза углеводородов с образованием сажи:

Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // Proc. Combust. Inst., 2011, 33(1), 625

Shao C., et al. // Combust. Flame, 2020, 219, 312

Схема плазмохимического реактора



Экспериментальные данные

Козлов Г.И., Худяков Г.Н., Кобзев Ю.Н. Исследование образования ацетилена из метана в плазменной струе водорода при атмосферном и повышенном давлениях // Нефтехимия, 1967, 7(2), 224

Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н. Образование ацетилена и его гомологов в плазменной струе природного газа // Химия высоких энергий, 1970, 4(6), 519

| № | Реакции | $k, \text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ | № | Реакции | $k, \text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Диссоциация электронным ударом | | | 13 | $\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ | 1.81×10^{14} |
| 1 | $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$ | $k(T_e)$ | 14 | $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CH}_3$ | 1.81×10^{14} |
| 2 | $\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$ | $k(T_e)$ | 15 | $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$ | 6.03×10^{12} |
| 3 | $\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + e$ | $k(T_e)$ | 16 | $\text{CH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$ | 9.65×10^{14} |
| 4 | $\text{C}_2\text{H}_2 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + e$ | $k(T_e)$ | 17 | $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$ | 7.236×10^{14} |
| | $\text{C}_2\text{H}_2 + e \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2 + e$ | $k(T_e)$ | 18 | $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_4$ | 8.92×10^{14} |
| Ионизация прямым электронным ударом | | | 19 | $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CH}_4$ | 2.11×10^{14} |
| 5 | $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4^+ + e + e$ | $k(T_e)$ | Электрон-ионная рекомбинация | | |
| 6 | $\text{C}_2\text{H}_2 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + e + e$ | $k(T_e)$ | 20 | $e + \text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ | $8.08 \times 10^{15} / T_e^{0.74}$ |
| Ион-молекулярные реакции | | | 21 | $e + \text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$ | $1.13 \times 10^{16} / T_e^{0.74}$ |
| 7 | $\text{CH}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$ | 6.57×10^{14} | 22 | $e + \text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_2 + \text{H} + \text{H}$ | $6.75 \times 10^{15} / T_e^{0.74}$ |
| 8 | $\text{CH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}$ | 7.236×10^{14} | 23 | $e + \text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{CH} + \text{CH}$ | $2.94 \times 10^{15} / T_e^{0.74}$ |
| 9 | $\text{C}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$ | 6.63×10^{14} | 24 | $e + \text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{H}$ | $1.65 \times 10^{16} / T_e^{0.74}$ |
| 10 | $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$ | 4.1×10^{13} | 25 | $e + \text{CH}_2^+ \rightarrow \text{CH} + \text{H}$ | $6 \times 10^{15} / T_e^{0.5}$ |
| 11 | $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | 5.37×10^{14} | 26 | $e + \text{CH}_2^+ \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$ | $2.9 \times 10^{15} / T_e^{0.5}$ |
| 12 | $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2$ | 6.03×10^{13} | 27 | $e + \text{CH}_2^+ \rightarrow \text{C} + \text{H} + \text{H}$ | $1.53 \times 10^{16} / T_e^{0.5}$ |

Математическая модель

Реактор идеального вытеснения.

Пренебрегаем диффузией, теплопроводностью и вязкостью в направлении Z. Давление постоянное.

уравнение баланса массы для концентраций всех компонент
$$\frac{dJ_i}{dV_r} = \sum_j W_{i,j}$$

уравнение баланса энергии
$$\sum_i C_{p,i} J_i \frac{dT}{dV_r} = \sum_j Q_j - \sum_i Q_{\text{cond}}$$

Здесь J_i – молярный расход i -ой компоненты [моль/с], $J_i = c_i * v$, V_r – реакционный объем [м³], T – газовая температура [K], c_i – объемная концентрация i -ой компоненты [моль/м³], v – объемная скорость потока [м³/с], $W_{i,j}$ – скорость рождения и гибели частиц i -го сорта в j -ой реакции, $C_{p,i}$ – теплоемкость при постоянном давлении i -ой компоненты [Дж·моль⁻¹·K⁻¹], Q_j – тепловой эффект j реакции [Вт/м³], Q_{cond} – вклад в уменьшение температуры за счет процесса теплопроводности вдоль радиуса реактора.

Для Q_{cond} использовалось приближенное выражение
$$Q_{\text{cond}} = -6\lambda(T - T_w)/R^2$$

Здесь λ – теплопроводность газа, T_w – температура стенки реактора, R – радиус реактора.

теплоемкость
$$C_{p,i} = R (a_{1i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 + a_{5i}T^4)$$

тепловой эффект реакций
$$Q_j = -r_j H_j$$

Здесь r_k – скорость k -й химической реакции [моль/(м³сек)]. $H_k = -\sum_{l=1}^L \nu_{lk} h_l$ – энтальпия k -й реакции [Дж/моль], где ν_{lk} – стехиометрический коэффициент l -й компоненты в k -й реакции.

энтальпия i -ой компоненты
$$h_i = R \left(a_{1i}T + \frac{a_{2i}}{2}T^2 + \frac{a_{3i}}{3}T^3 + \frac{a_{4i}}{4}T^4 + \frac{a_{5i}}{5}T^5 + a_{6i} \right)$$

уравнение состояния совершенного газа
$$\rho = \frac{P}{RT \sum_i \frac{Y_i}{\mu_i}}$$

Здесь R – газовая постоянная, μ_i – молекулярный вес i -й компоненты, ρ – плотность потока, Y_i – весовая доля i -й компоненты.

Математическая модель

Время протекания процесса t определяли из уравнения

$$t = \int_0^{v_r} \frac{dx}{v}$$

В реактор подаются два потока: горячий из плазмотрона с температурой T_1 и холодный поток метана с температурой T_2 . Состав горячего газа определялся из термодинамического расчета для $T_1 = 3500$ К и $p = 1$ атм. Величины массового расхода горячего G_1 и холодного G_2 газов задавали по экспериментальным данным. Перемешивание этих потоков считалось мгновенным. Для определения начальных значений газовой температуры, скорости потока и концентраций всех компонент полученной смеси использовали систему уравнений сохранения массы и энергии:

$$\rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 = \rho_s v_s = G = \text{const}$$

$$p = RT_s \rho_s \sum_i (Y_{i,s} / \mu_i) = \text{const}$$

$$G \left(\sum_i Y_{i,1} H_i(T_1) + H_{\text{CH}_4}(T_2) \right) = L = \text{const} = G \sum_j Y_{j,s} H_j(T_s)$$

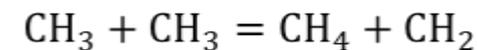
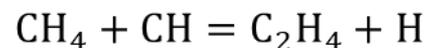
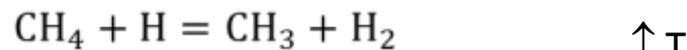
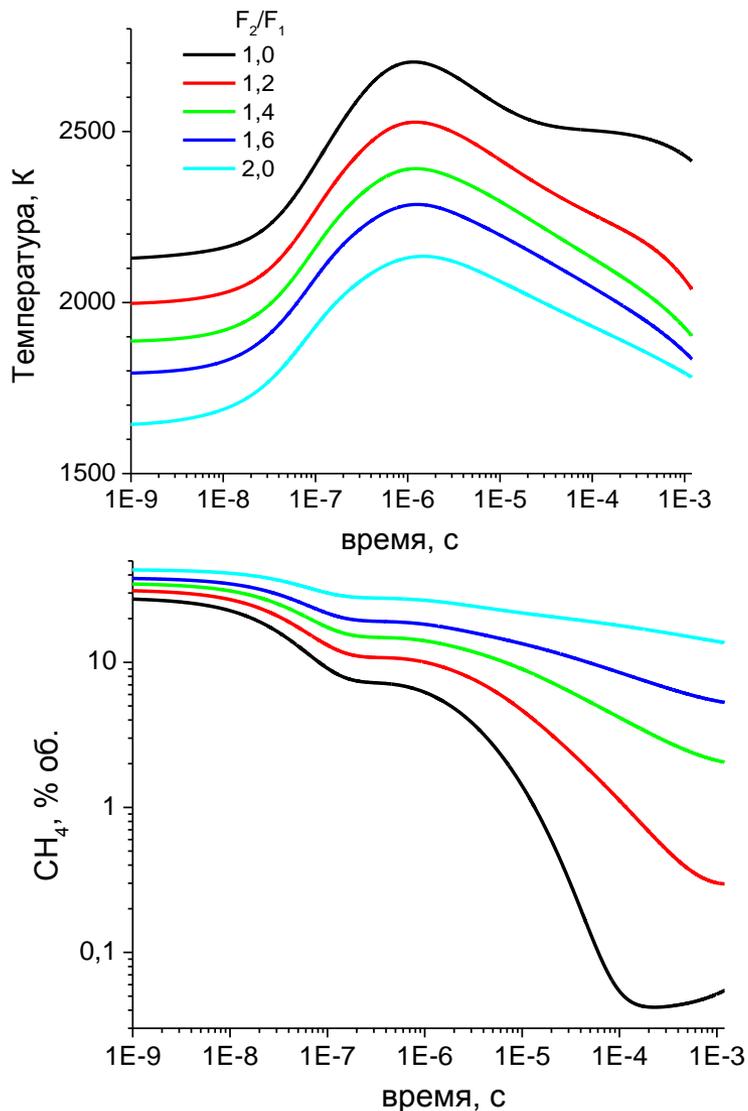
$$Y_{i,s} = \frac{Y_{i,1} G_1}{G}; \quad Y_{\text{CH}_4,s} = \frac{G_2}{G}$$

Здесь $\rho_1, T_1, v_1, \rho_2, T_2, v_2, \rho_s, T_s, v_s$ – плотности, температура и объемная скорость горячего, холодного потоков и потока после смешения, $H_i(T)$ – энтальпия i -й компоненты при температуре T , $Y_{i,1}, Y_{i,s}$ – весовая доля i -й компоненты в горячем потоке и в потоке после смешения.

Моделирование проводилось при помощи программы Comsol 3.5a.

Результаты расчетов. Плазмообразующий газ - метан

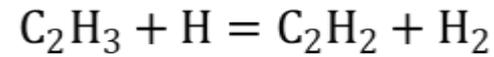
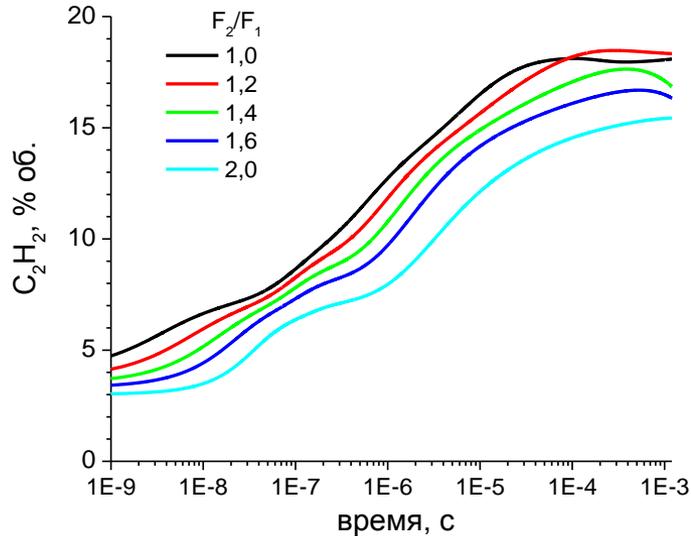
Зависимость газовой температуры и объемной концентрации метана от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана F_2 (50, 60, 70, 80 и 100 л/мин) для случая $F_1 = 50$ л/мин, $T_1 = 3500$ К, $T_2 = 300$ К, $p = 1$ атм.



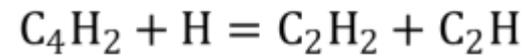
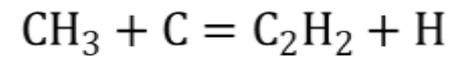
Bilera I.V., Lebedev Yu.A., Titov A.Yu., Epshtein I.L. Modeling of Acetylene Formation from Methane in a Plasma Jet. *High Energy Chemistry*, 2024, 58(3), 332–342

Результаты расчетов. Плазмообразующий газ - метан

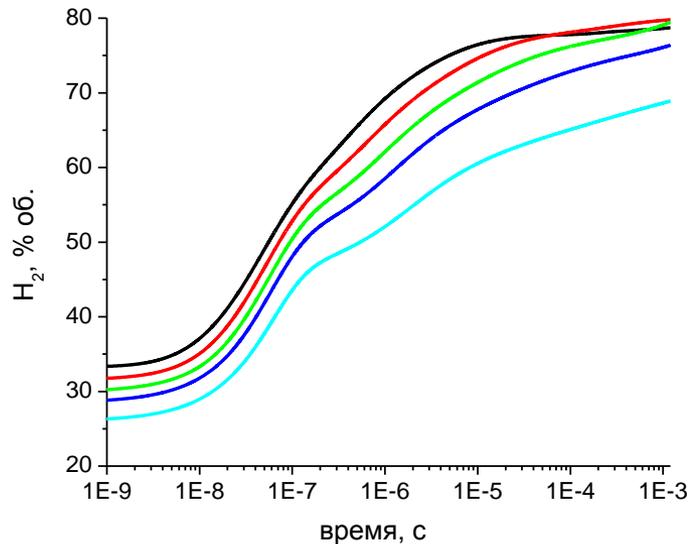
Зависимость объемных концентраций ацетилена и молекулярного водорода от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана F_2 для случая $F_1 = 50$ л/мин, $T_1 = 3500$ К, $T_2 = 300$ К, $p = 1$ атм.



10^{-7} с

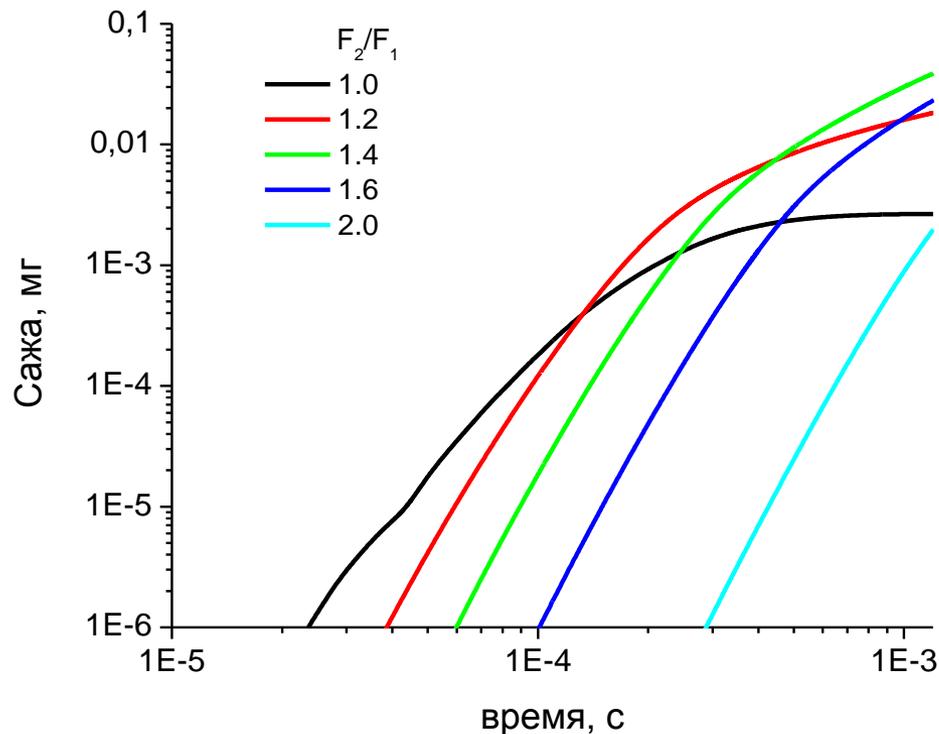


$10^{-4} - 10^{-3}$ с



Зависимость выхода сажи. Плазмообразующий газ - метан

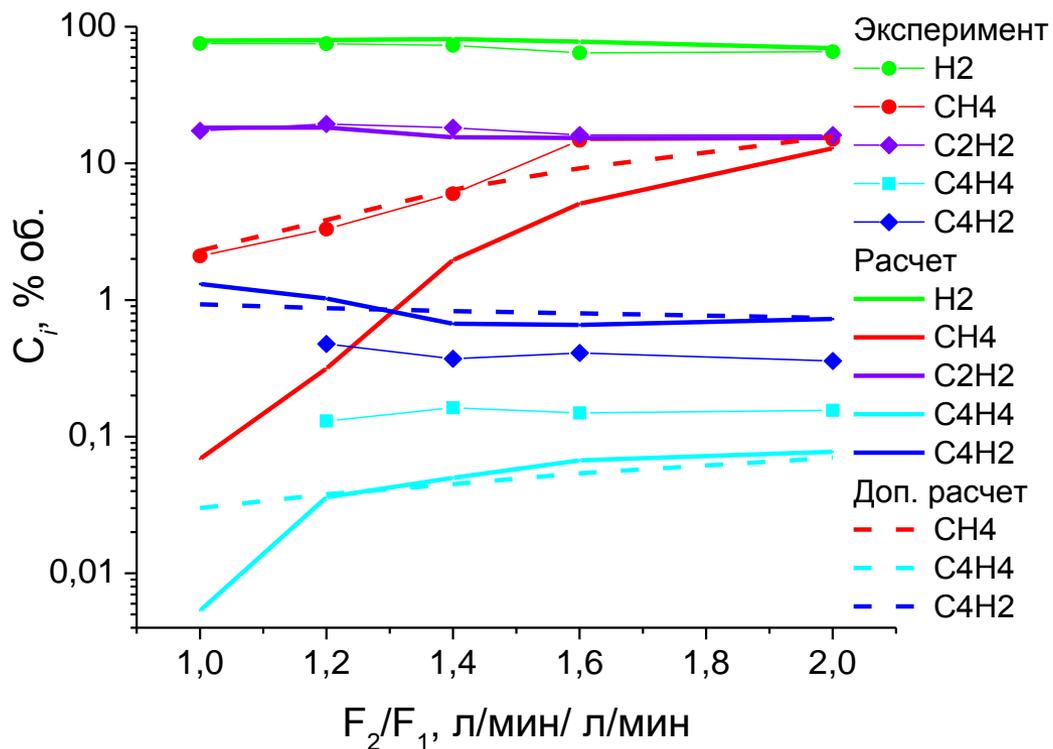
Зависимость выхода сажи от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана F_2 для случая $M_1 = 50$ л/мин, $T_1 = 3500$ К, $T_2 = 300$ К, $p = 1$ атм.



Наименьший выход сажи получается при отношении потоков $F_2 / F_1 = 1,0$.

Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных. Плазмообразующий газ - метан

Зависимость экспериментальных (символы и тонкие сплошные линии) и расчетных (толстые сплошные линии) значений концентраций метана и основных продуктов его распада от соотношения величины потоков горячего и холодного метана для случая $F_1 = 50$ л/мин, $T_1 = 3500$ К, $T_2 = 300$ К, $p = 1$ атм. Толстые пунктирные линии – расчет с учетом перемешивания холодного и горячего потоков.

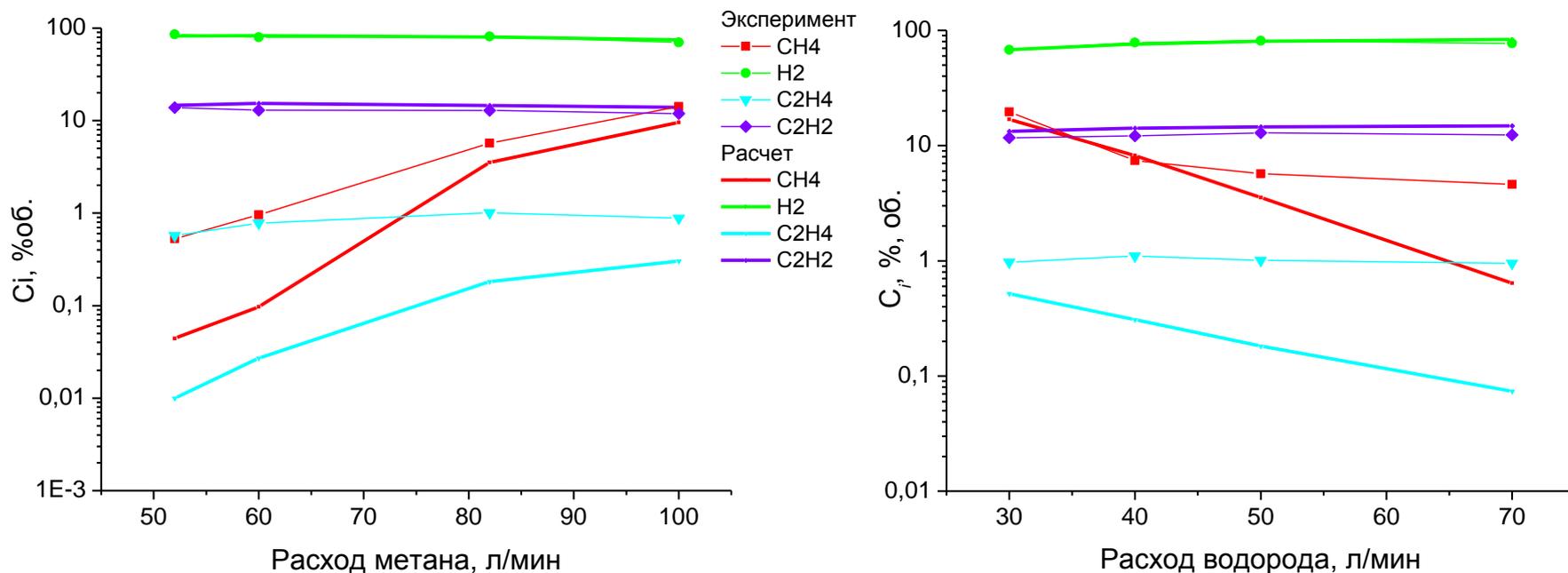


Экспериментальные данные - Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н. // Химия высоких энергий, 1970, 4(6), 519.

Сравнение результатов расчетов и экспериментальных данных. Плазмообразующий газ - водород

Эксперимент: плазмообразующий газ – водород (30, 40, 50 и 70 л/мин), холодный газ – метан (52, 60, 80 и 100 л/мин). На графиках – символы и тонкие сплошные линии.

Расчет по модели (толстые сплошные линии) выходов основных компонентов: от объемного расхода метана при расходе водорода 50 л/мин, от объемного расхода водорода при расходе метана 80 л/мин.



Экспериментальные данные - Козлов Г.И., Худяков Г.Н., Кобзев Ю.Н. Исследование образования ацетилена из метана в плазменной струе водорода при атмосферном и повышенном давлениях // Нефтехимия, 1967, 7(2), 224

Результаты расчетов. Плазмообразующий газ - водород

Зависимость от времени содержания метана и продуктов его пиролиза для расхода водорода $F_1 = 30$ л/мин и метана $F_2 = 52$ л/мин.

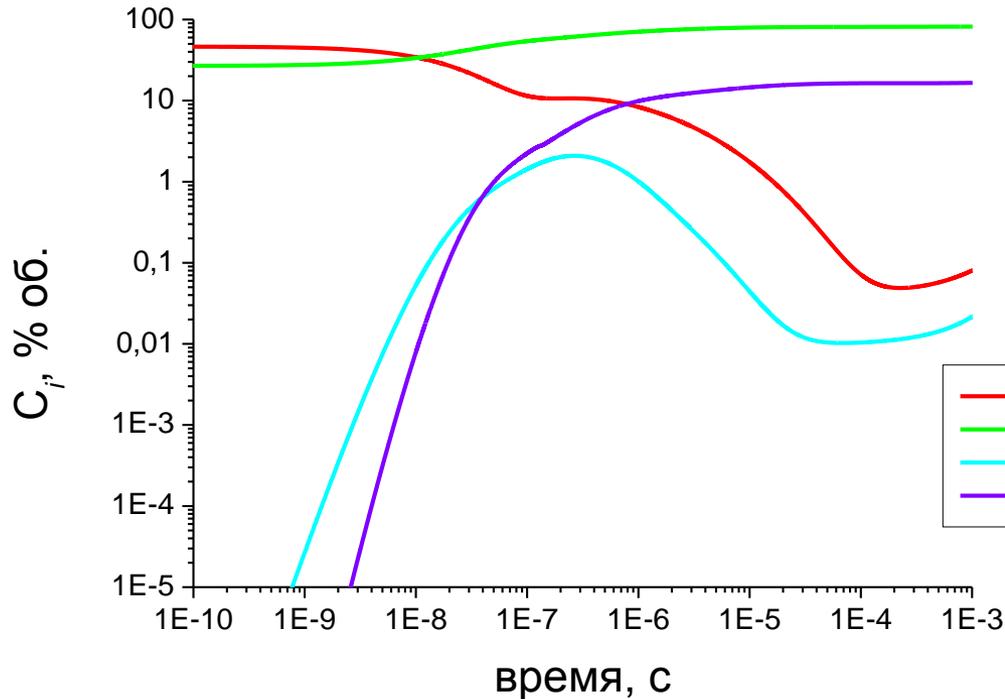
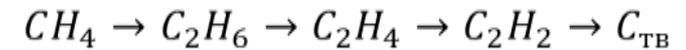


Схема Касселя

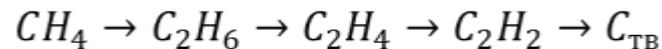
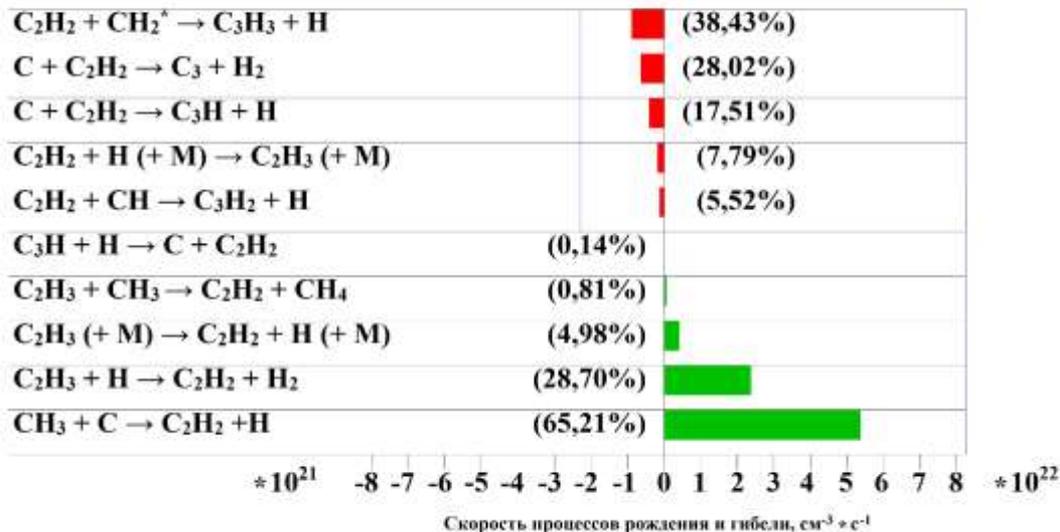


Особенности:

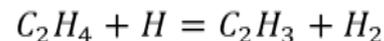
- максимум водорода и ацетилена наблюдается на временах порядка 10^{-4} – 10^{-3} с,
- у кривой концентрации метана есть два явно выраженных участка,
- максимумы выхода этилена и ацетилена разнесены по времени.

Объёмный расход водорода 30 л/мин
 Объёмный расход метана 100 л/мин
 Время пребывания 10^{-7} с

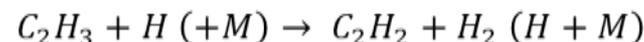
Ацетилен



Разложение этилена в основном происходит по реакции:

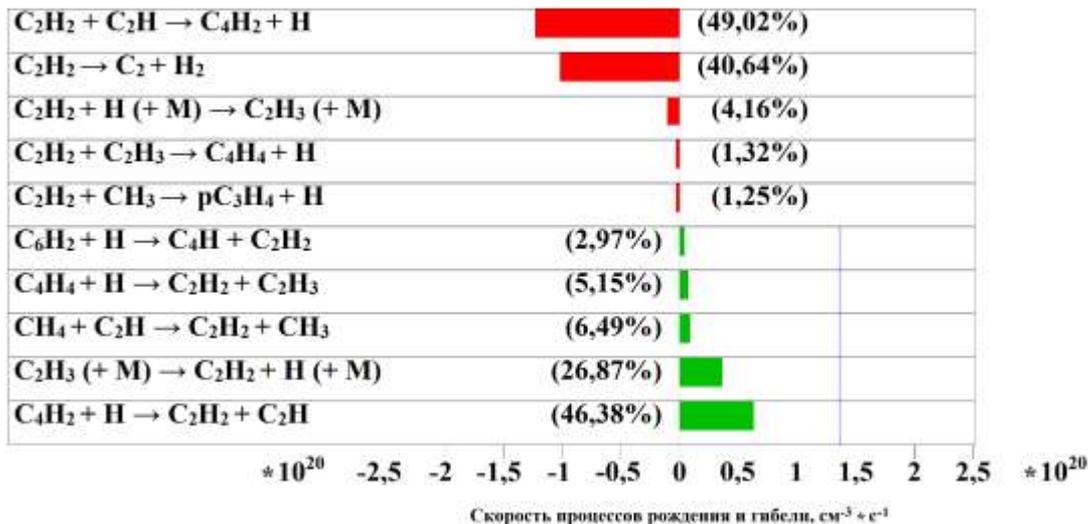


Далее согласно схеме Касселя должно быть:



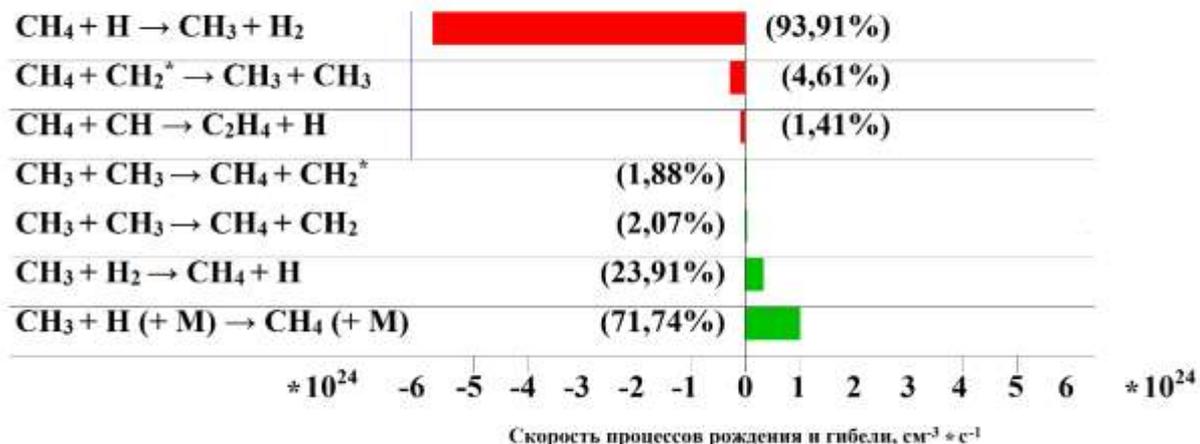
Объёмный расход водорода 30 л/мин
 Объёмный расход метана 100 л/мин
 Время пребывания 10^{-3} с

Ацетилен



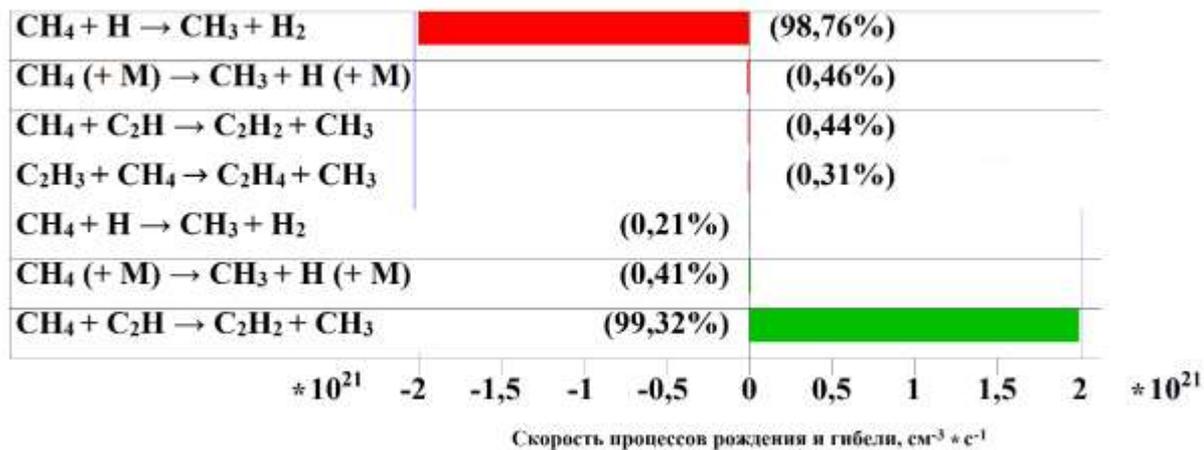
Объёмный расход водорода 30 л/мин
 Объёмный расход метана 100 л/мин
 Время пребывания 10^{-7} с

Метан



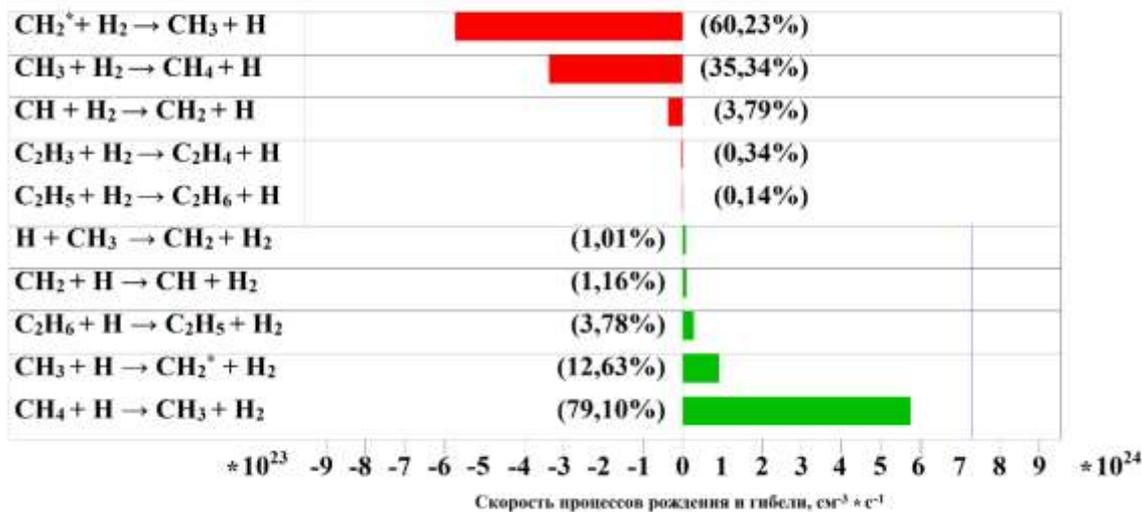
Объёмный расход водорода 30 л/мин
 Объёмный расход метана 100 л/мин
 Время пребывания 10^{-3} с

Метан



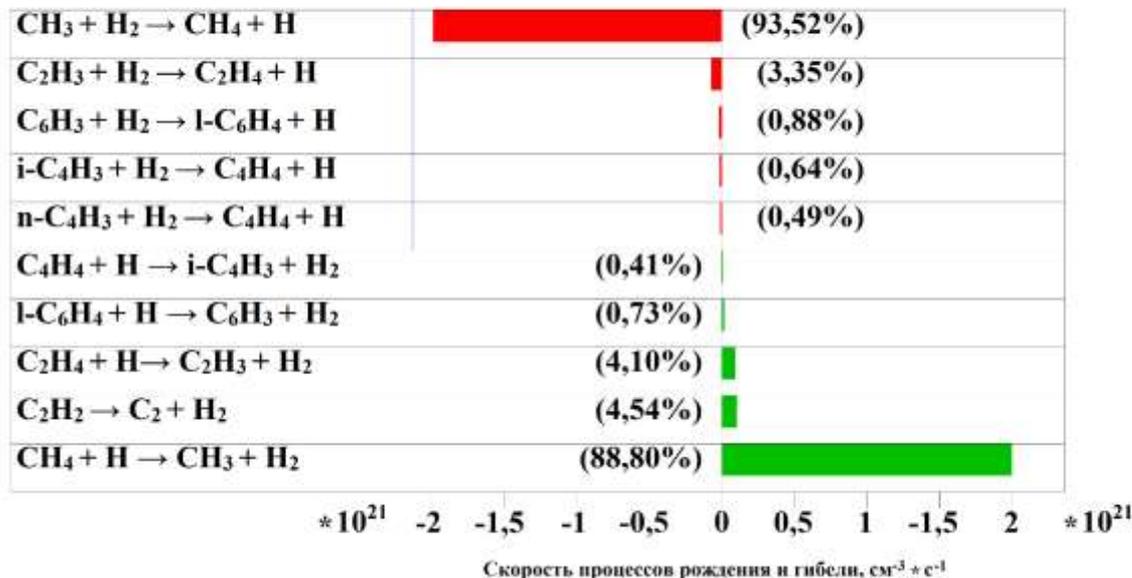
Объёмный расход водорода 30 л/мин
 Объёмный расход метана 100 л/мин
 Время пребывания 10^7 с

Водород



Объёмный расход водорода 30 л/мин
 Объёмный расход метана 100 л/мин
 Время пребывания 10^3 с

Водород



Выводы

- Получение ацетилена из углеводородов - одна из наиболее ярких страниц плазмохимии и плазмохимической технологии. В современных условиях роль электродугового процесса может увеличиться. Перспективно применение пиролиза углеводородного сырья в водородной плазме.
- Подготовлена математическая модель конверсии низших алканов в ацетилен, другие углеводороды и конденсированный углерод в плазмохимическом реакторе. Проведено численное моделирование реакции конверсии метана в ацетилен в плазменной струе метана и в плазменной струе водорода. Результаты расчетов основных продуктов разложения метана (водород и ацетилен) хорошо согласуются с экспериментальными данными для всех значений величины потоков плазмообразующего газа и холодного метана. Для уменьшения расхождения в случае остаточного метана следует отказаться от предположения о мгновенном смешении потока плазмы и холодного метана.

Благодарю за внимание!