

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.

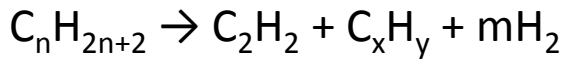
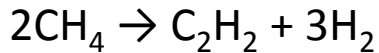
## Современные промышленные способы получения ацетилена:

- ✓ 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

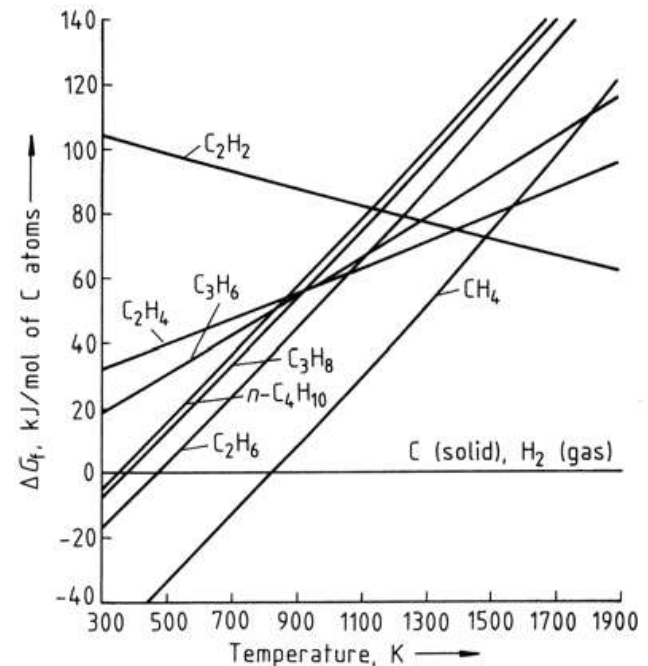


При температурах выше 1500 К ацетилен становится более стабильным, чем другие углеводороды. До 3500 К в равновесной смеси основной компонент – конденсированный углерод.

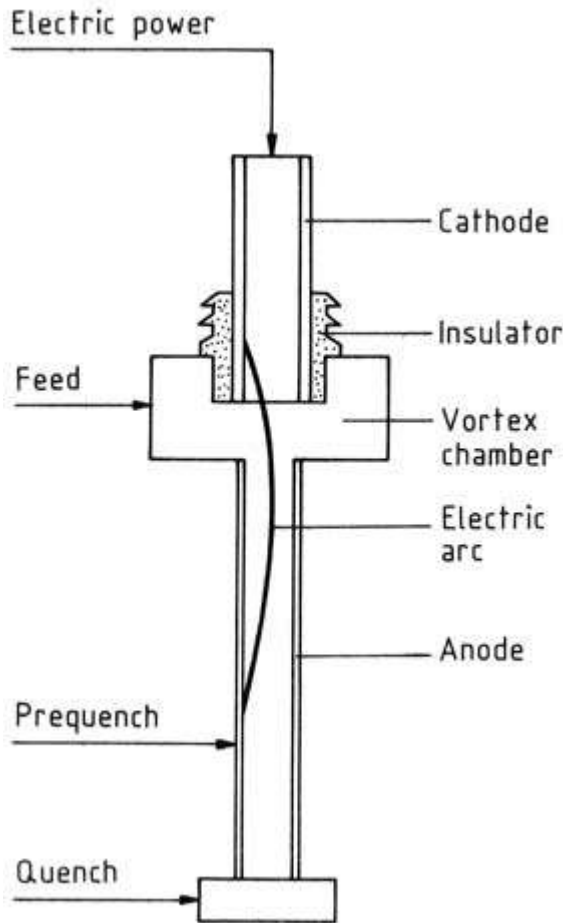
Ацетилен и его гомологи диацетилен  $\text{C}_4\text{H}_2$ , метилацетилен  $\text{C}_3\text{H}_4$ , вилацетилен  $\text{C}_4\text{H}_4$  (побочные продукты его промышленного производства) имеют большой потенциал для получения различных ценных продуктов и в настоящее время интерес к промышленному производству 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



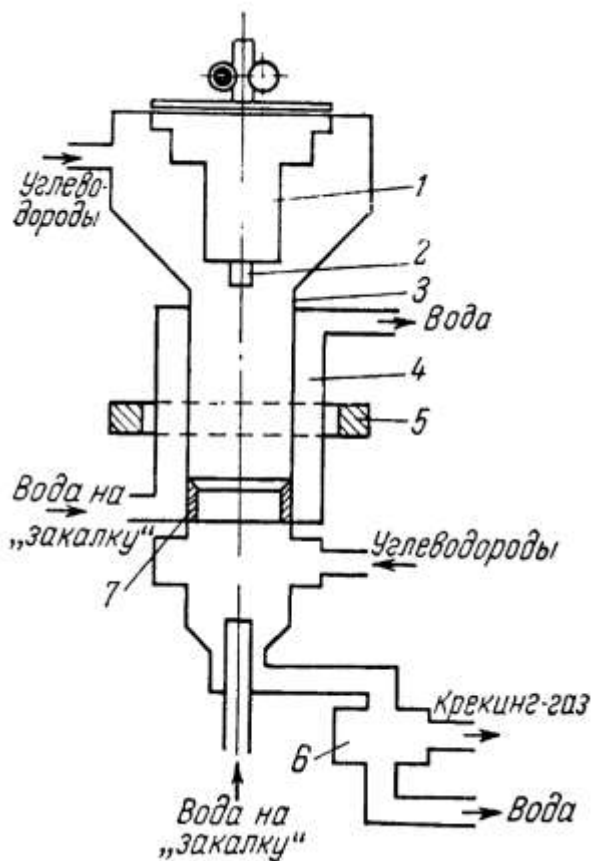
1940 г. процесс фирмы Хюльс (Германия)

Годовая производительность завода в Хюльсе в 1993г.  
ацетилен – 120 тыс. тонн,  
этилен – около 50 тыс. тонн,  
водород –  $400 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>,  
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

# Пиролиз углеводородов в коаксиальном реакторе фирмы Дюпон



Процесс фирмы Дюпон (г. Монтегью, США)  
Производительность 25 тыс. тонн/год  
1963 - 1968 г.г.

Магнитная стабилизация дуги.  
Рециркуляция водорода (добавка  $H_2$  до  $H : C = 4 : 1$ )  
Двухстадийная закалка продуктов.  
Равномерное, но быстрое разрушение катода.  
Малое время контакта.

Состав пирогаза (% об.):

Ацетилен 15,2

Этилен 3,0

Водород 74,5.

Удельные затраты энергии (без затрат на выделение ацетилена): 10,6(11,7) кВт·ч/ кг  $C_2H_2$

1 – обойма катода, 2 – катод, 3 – анод,  
4 – охлаждающая рубашка, 5 – электромагнит,  
6 – сепаратор, 7 – скреперное кольцо

# 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.

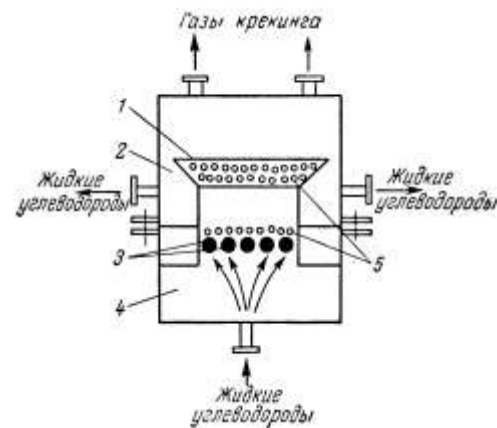
Заметное образование сажи, необходимость фильтрации и циркуляции жидкого углеводородного сырья.

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 м<sup>3</sup> 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 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Удельные затраты энергии (без затрат на выделение ацетилена): 9,5 – 10 кВт·ч/ кг C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

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

# Пиролиз углеводородов в плазменной струе

## Особенности дугового процесса

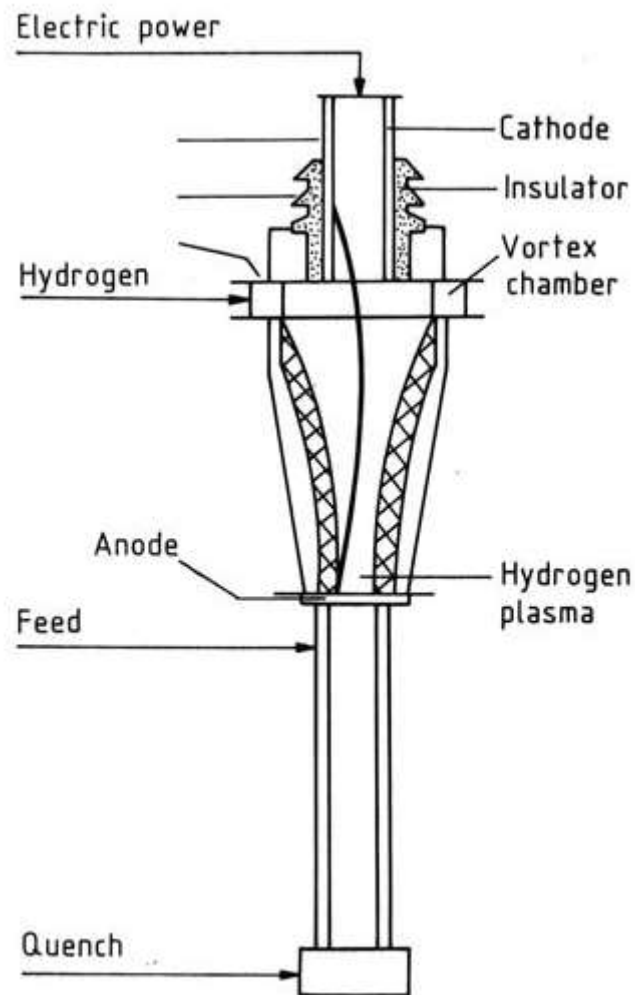
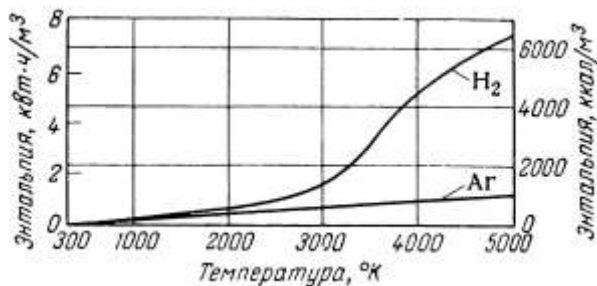
Деструкция части углеводородного сырья при контакте с электрической дугой → потеря части сырья, непроизводительный расход энергии

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



Пиролиз углеводородного сырья в струе плазмы.  
Плазмообразующий газ – Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O

Изменение энтальпии водорода и аргона  
в зависимости от температуры



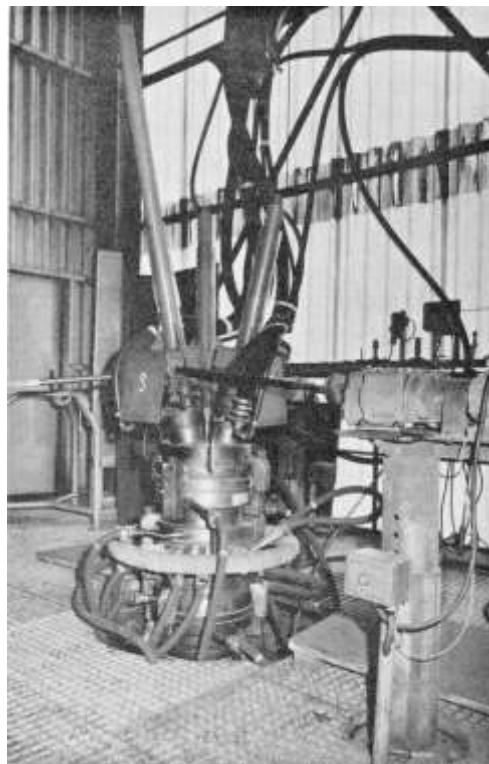


# Пиролиз углеводородов в плазменной струе водорода. Промышленные испытания

Процесс фирмы Хэхст (Hoechst)

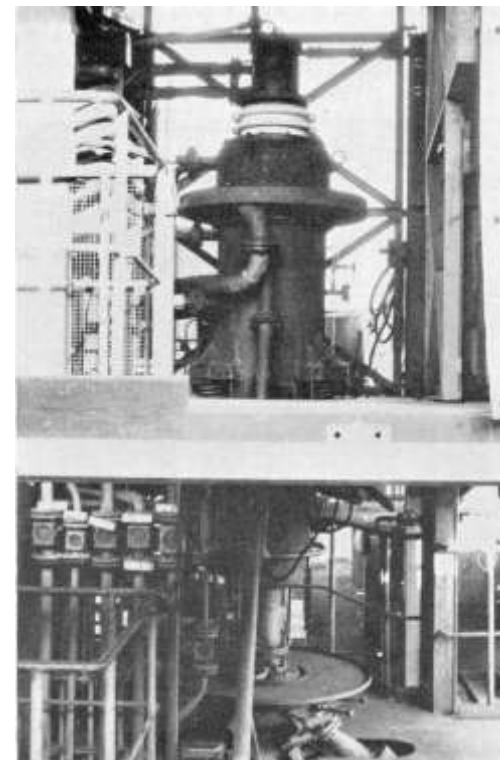
AC plasma generator 10000 kW

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, м <sup>3</sup>	4600	3000	2700	—
Расход водорода, м <sup>3</sup>	—	—	3 000	3 000
Расход бензина, м <sup>3</sup>	—	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·ч	12 500	<u>9 100</u>	11 000	10 200
Расход пара, т	4	4	4	4
Расход воды, м <sup>3</sup>	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)

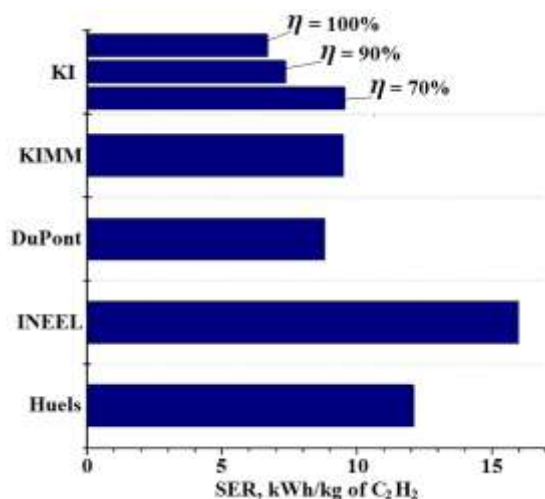
ЭНИн (Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н.)

90 гг. Курчатовский институт атомной энергии

Неравновесная плазма

Удельные затраты энергии (без затрат на выделение ацетилена): 7-8 кВт·ч/ кг C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

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):

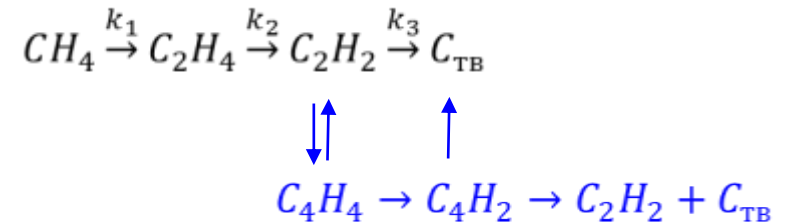
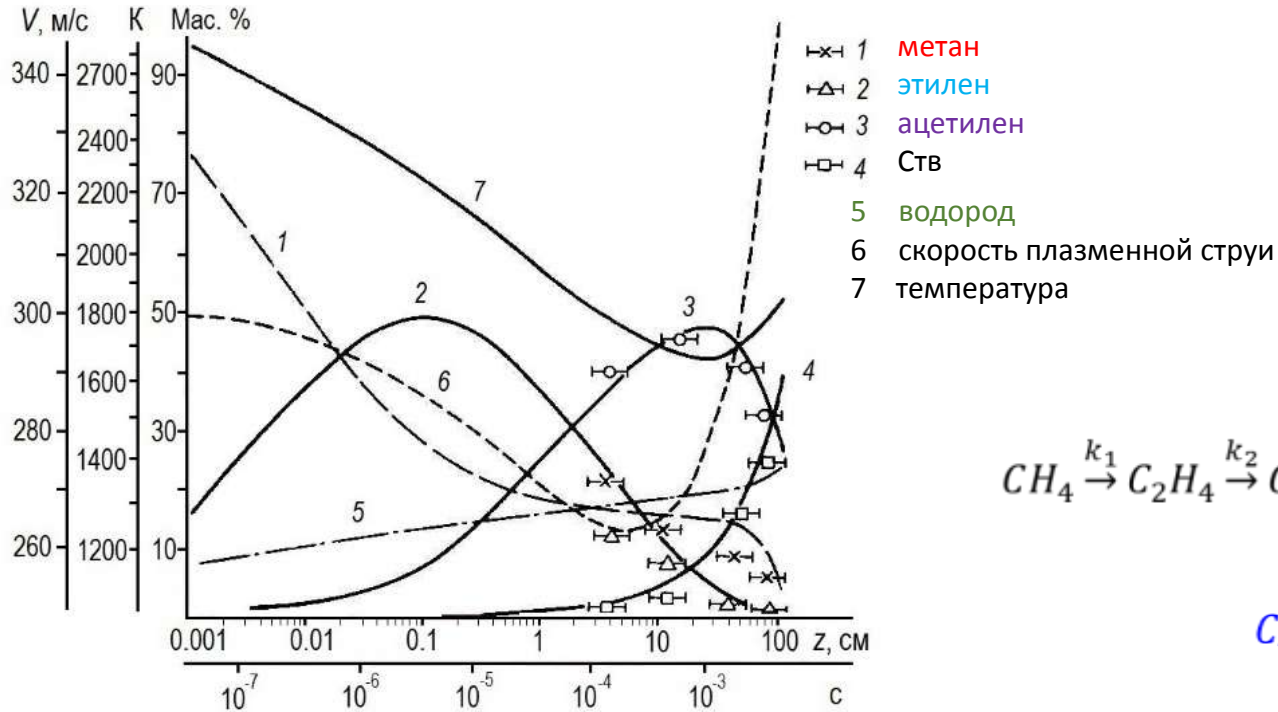
Применение низкотемпературной термической плазмы наиболее перспективно при высокой производительности (например, более 1 т/ч ацетилена и водорода). При производительности менее 100 кг/ч ацетилена и 300 м<sup>3</sup>/ч водорода может быть оправданным применение неравновесной плазмы.

# 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*

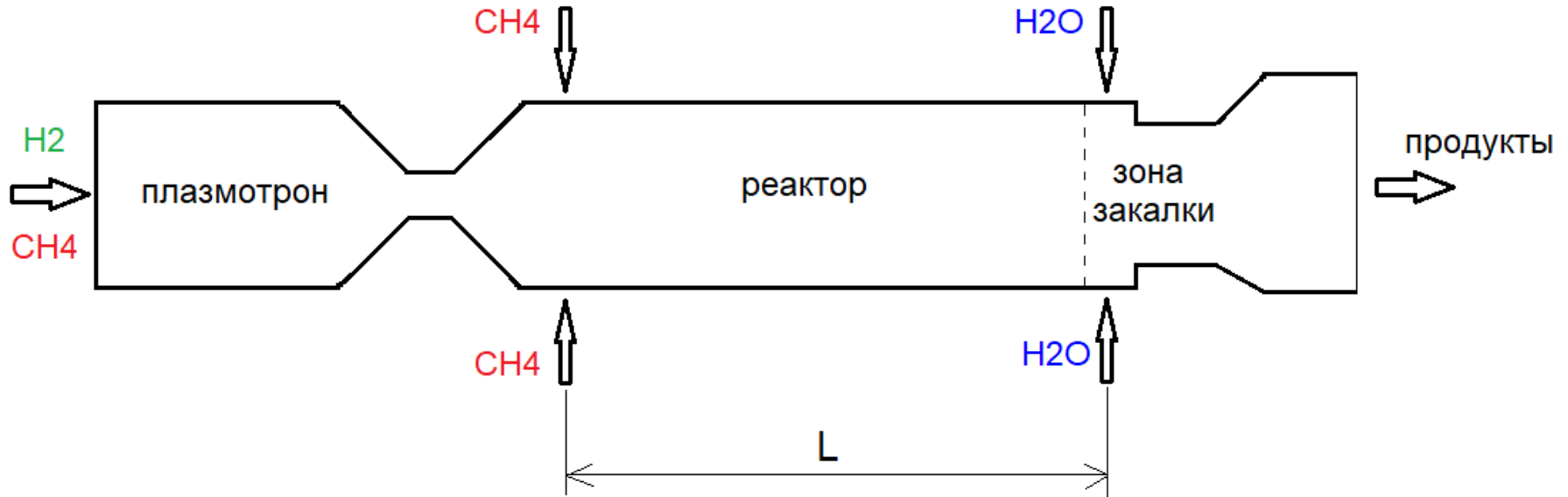
Расчеты по кинетической модели в барьерном разряде, в микроволновой плазме и в реакторе с вращающейся скользящей дугой. Показано, что определяющее значение на превращение оказывает температура, а колебательно-поступательная неравновесность пренебрежимо мала во всех исследованных метановых плазмах.

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



# Кинетический механизм

За основу кинетической схемы был взят механизм пиролиза ацетилена, разработанный Х. Вангом и М. Френкляхом [Wang H., Frenklach M. // Combust. Flame, 1997, 110, 173]. Для компонентов  $C_1$ ,  $C_2$  кинетическая схема исходит из механизма GRI-Mech 3.0. Для более высокомолекулярных углеводородов в нем используются данные работы [Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. // Combust. Flame, 1998, 114(1-2), 149].

Эта часть кинетического механизма включает 231 реакцию с участием 73 нейтральных частиц.

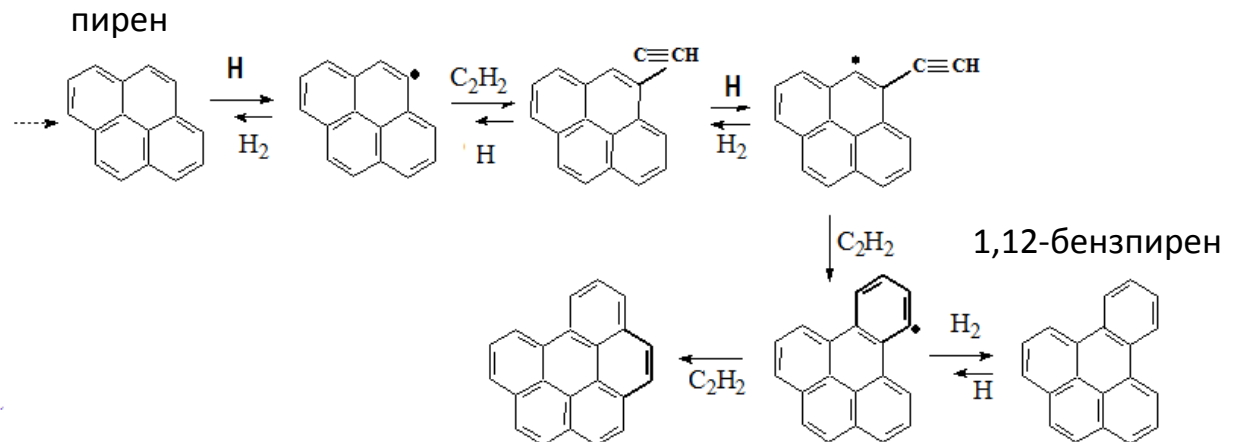
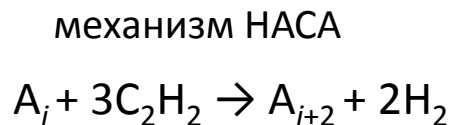
Образование сажи учитывали на основе модели, разработанной в

Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V. Bilera I.V. A // J. Phys. D: Appl. Phys., 2018, 51, 214007

и Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L. // Plasma Chem. Plasma Processing, 2019, 39(4), 787.

## Процесс образование сажи:

- Образование зародышей сажи
- Поверхностный рост частиц
- Коагуляция частиц



№	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	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$	$1.81 \times 10^{14}$
1	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	$k(T_e)$	14	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CH}_3$	$1.81 \times 10^{14}$
2	$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	$k(T_e)$	15	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$	$6.03 \times 10^{12}$
3	$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + e$	$k(T_e)$	16	$\text{CH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$	$9.65 \times 10^{14}$
4	$\text{C}_2\text{H}_2 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + e$	$k(T_e)$	17	$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$7.236 \times 10^{14}$
	$\text{C}_2\text{H}_2 + e \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2 + e$	$k(T_e)$	18	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{CH}_4$	$8.92 \times 10^{14}$
Ионизация прямым электронным ударом			19	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CH}_4$	$2.11 \times 10^{14}$
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	$\text{CH}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$	$6.57 \times 10^{14}$	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	$\text{CH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}$	$7.236 \times 10^{14}$	23	$e + \text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{CH} + \text{CH}$	$2.94 \times 10^{15} / T_e^{0.74}$
9	$\text{C}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$	$6.63 \times 10^{14}$	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	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2$	$4.1 \times 10^{13}$	25	$e + \text{CH}_2^+ \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	$6 \times 10^{15} / T_e^{0.5}$
11	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$	$5.37 \times 10^{14}$	26	$e + \text{CH}_2^+ \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	$2.9 \times 10^{15} / T_e^{0.5}$
12	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2$	$6.03 \times 10^{13}$	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 [м<sup>3</sup>],  $T$  – газовая температура [K],  $c_i$  – объемная концентрация  $i$ -ой компоненты [моль/м<sup>3</sup>],  $v$  – объемная скорость потока [м<sup>3</sup>/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<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>],  $Q_j$  – тепловой эффект  $j$  реакции [Вт/м<sup>3</sup>],  $Q_{\text{cond}}$  – вклад в уменьшение температуры за счет процесса теплопроводности вдоль радиуса реактора.

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

Здесь  $\lambda$  – 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/(м<sup>3</sup>сек)].  $H_k = -\sum_{l=1}^L \nu_{lk} h_l$  – энтальпия  $k$ -й реакции [Дж/моль], где  $\nu_{lk}$  – 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,  $\mu_i$  – молекулярный вес  $i$ -й компоненты,  $\rho$  – 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:

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

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

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

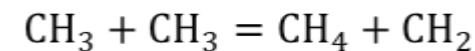
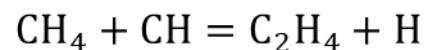
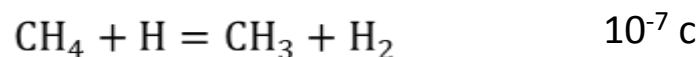
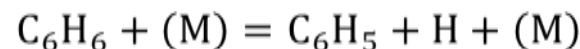
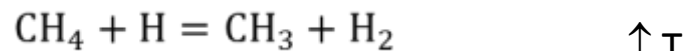
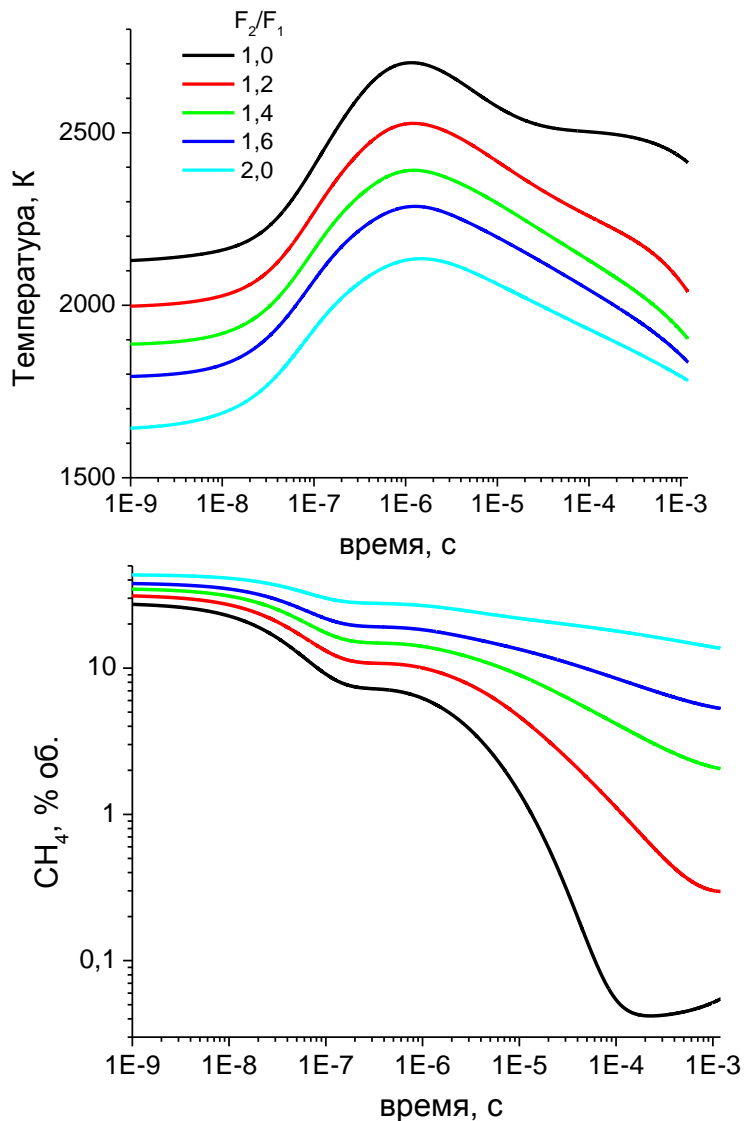
$$Y_{i,s} = \frac{Y_{i,1} G_1}{G}; \quad Y_{\text{ch}_4,s} = \frac{G_2}{G}$$

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

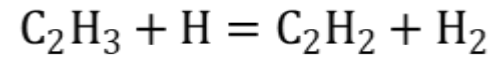
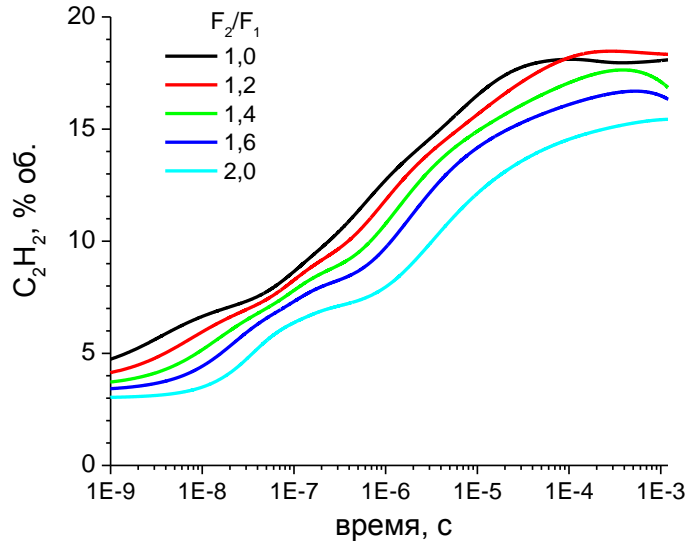
Зависимость газовой температуры и объемной концентрации метана от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана  $F_2$  (50, 60, 70, 80 и 100 л/мин) для случая  $F_1 = 50$  л/мин,  $T_1 = 3500$  К,  $T_2 = 300$  К,  $p = 1$  атм.



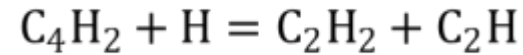
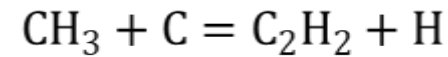
Bilera I.V., Lebedev Yu.A., Titov A.Yu., Epshtein I.L. Modeling of Acetylene Formation from Methane in a Plasma Jet. *High Energy Chemistry*, 2024, 58(3), 332–342

# Результаты расчетов. Плазмообразующий газ - метан

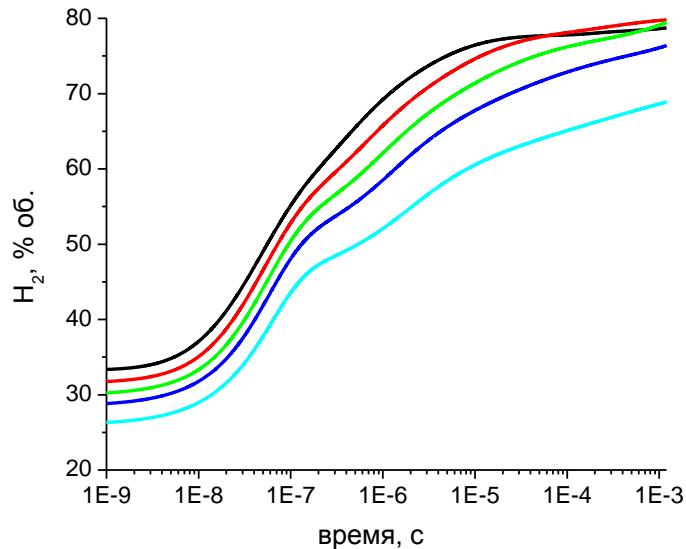
Зависимость объемных концентраций ацетилена и молекулярного водорода от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана  $F_2$  для случая  $F_1 = 50$  л/мин,  $T_1 = 3500$  К,  $T_2 = 300$  К,  $p = 1$  атм.



$10^{-7}$  с

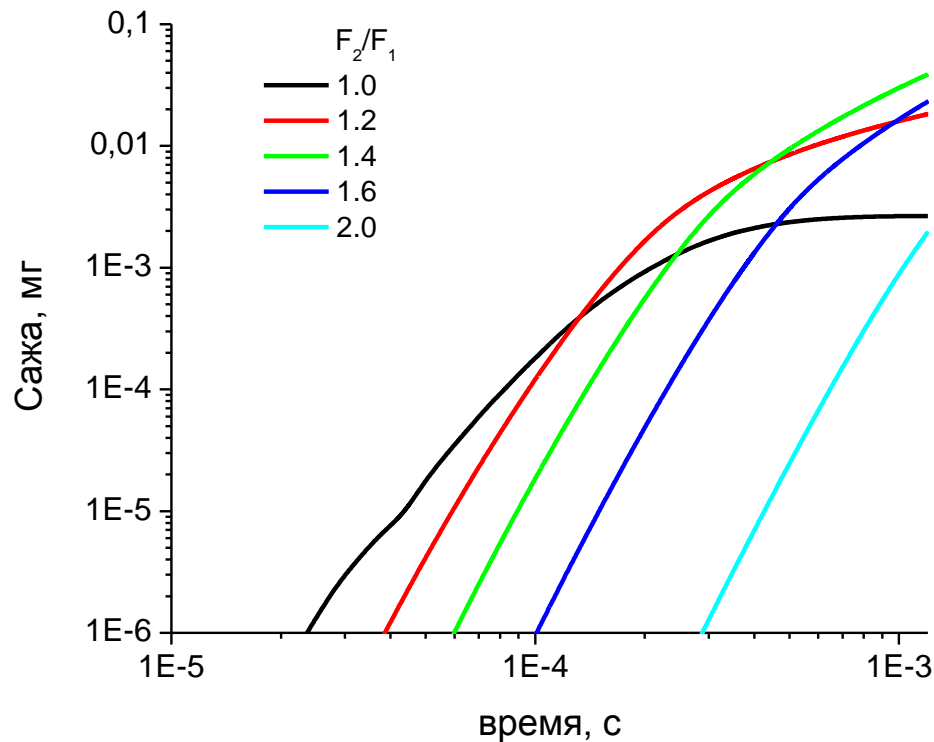


$10^{-4} - 10^{-3}$  с



## Зависимость выхода сажи. Плазмообразующий газ - метан

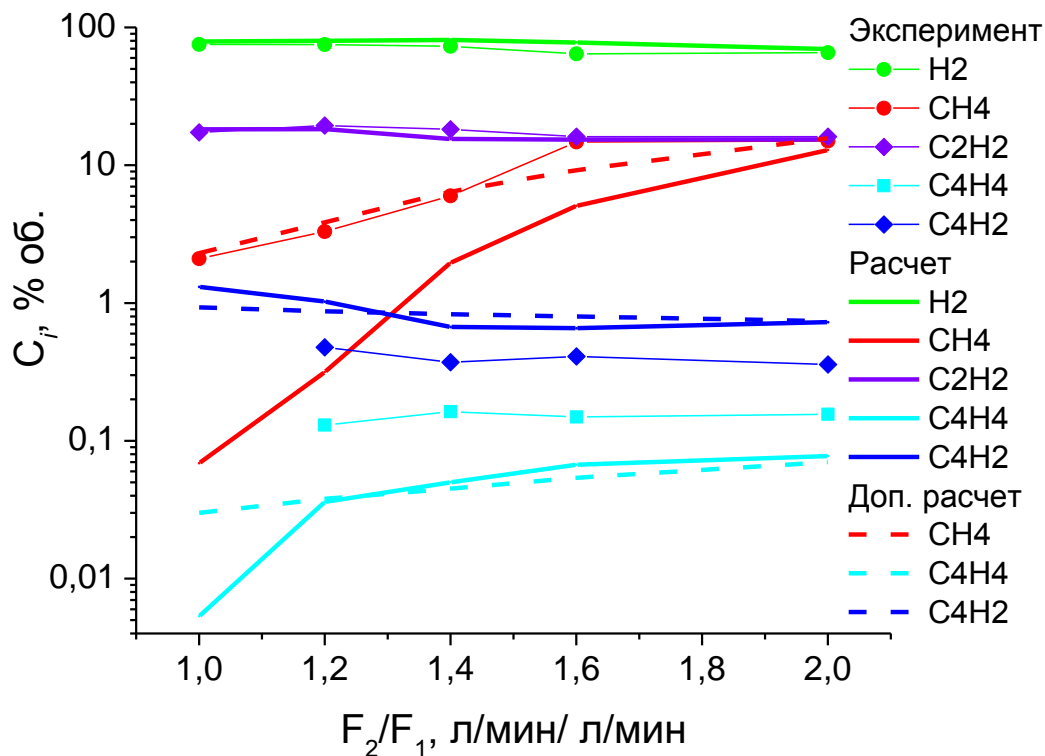
Зависимость выхода сажи от времени пребывания газа в реакторе при разных значениях расхода холодного метана  $F_2$  для случая  $M_1 = 50$  л/мин,  $T_1 = 3500$  К,  $T_2 = 300$  К,  $p = 1$  атм.



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.



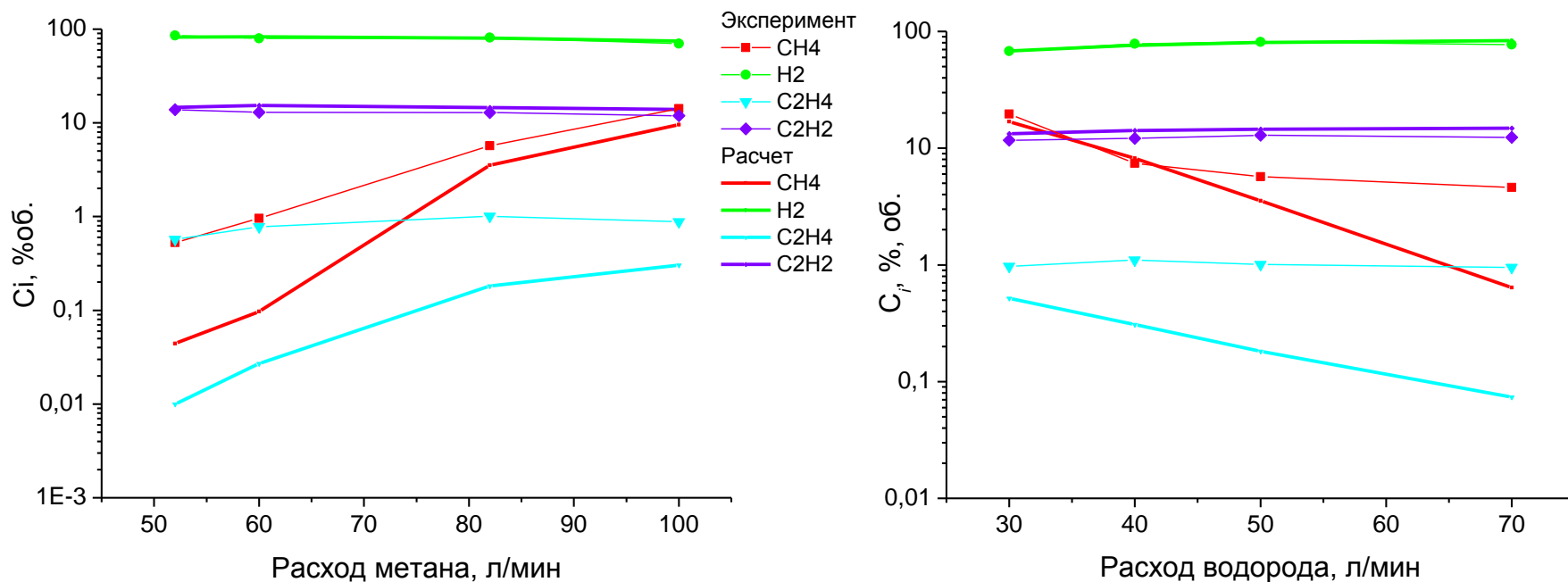
Экспериментальные данные - Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н. // Химия высоких энергий, 1970, 4(6), 519.



# 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.

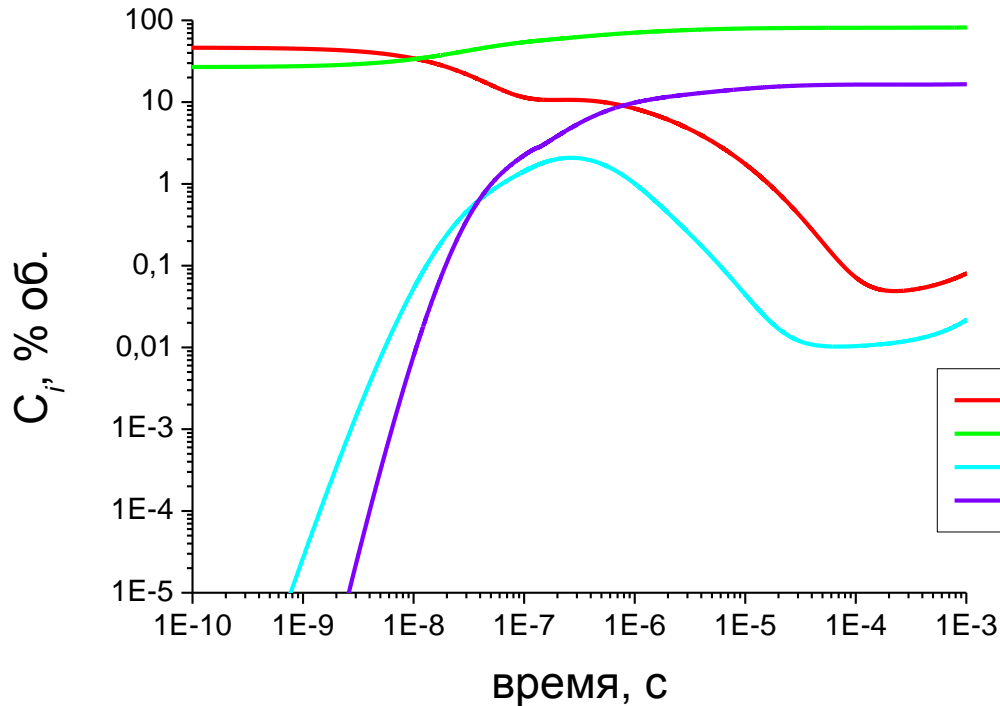
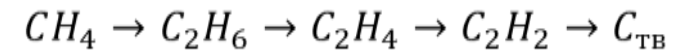


Схема Касселя

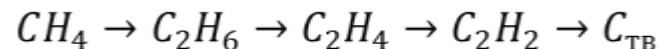
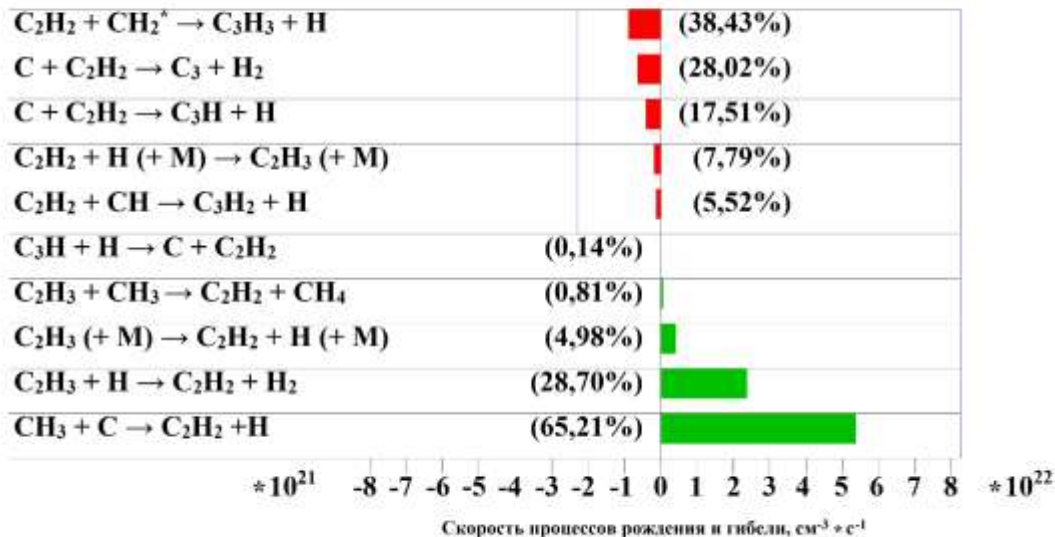


## Особенности:

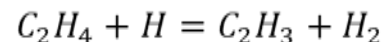
- максимум водорода и ацетилена наблюдается на временах порядка  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с,
- у кривой концентрации метана есть два явно выраженных участка,
- максимумы выхода этилена и ацетилена разнесены по времени.

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

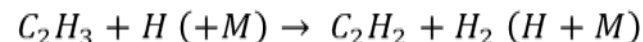
### Ацетилен



Разложение этилена в основном происходит по реакции:

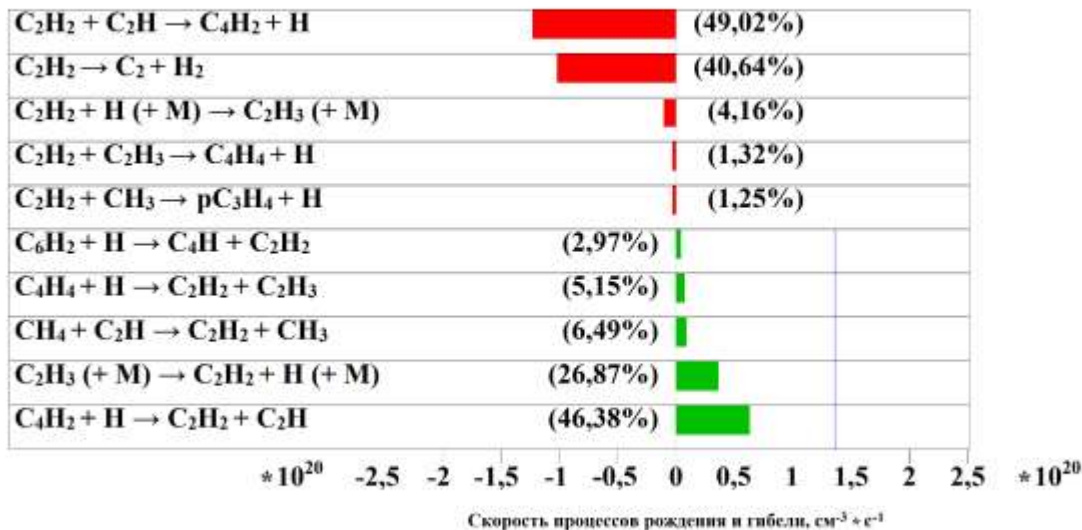


Далее согласно схеме Касселя должно быть:



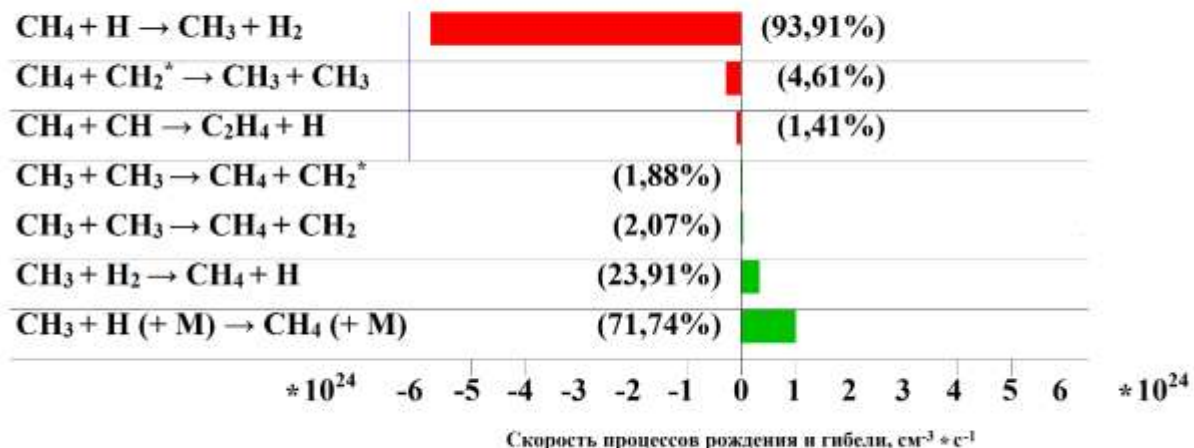
Объёмный расход водорода 30 л/мин  
 Объёмный расход метана 100 л/мин  
 Время пребывания  $10^{-3}$  с

### Ацетилен



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

### Метан



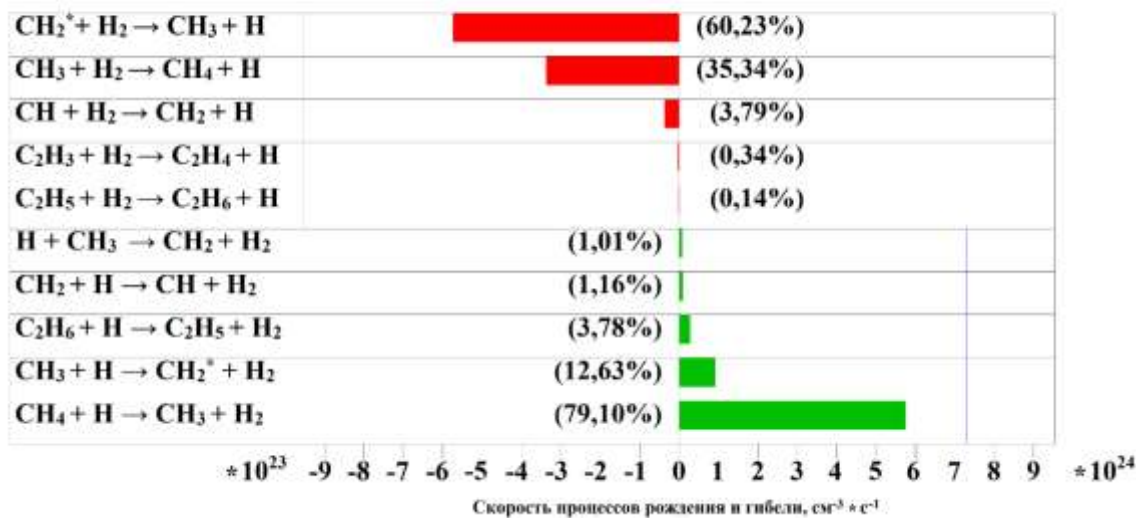
Объёмный расход водорода 30 л/мин  
 Объёмный расход метана 100 л/мин  
 Время пребывания  $10^{-3}$  с

### Метан



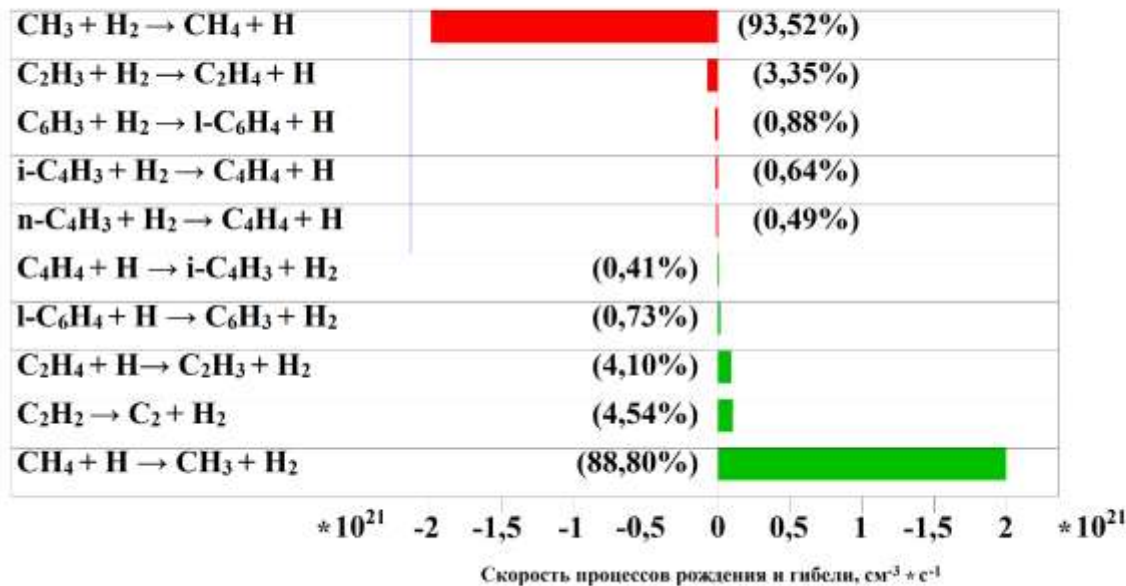
Объёмный расход водорода 30 л/мин  
 Объёмный расход метана 100 л/мин  
 Время пребывания  $10^7$  с

### 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!