

Арсланов Р.А.,  
студент магистратуры 2 курса,  
технологического факультета  
НХТИ (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ»,  
г. Нижнекамск

## ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

**Аннотация:** данная статья посвящена исследованиям по разработке каталитических систем превращения легкого углеводородного сырья  $C_1-C_4$  в этилен и пропилен с использованием переходных металлов. Изучены кинетические закономерности пиролиза углеводородов  $C_1-C_4$  в присутствии каталитических систем, полученных нанесением соединений металлов VIII группы (Fe, Co, Ni) на керамический носитель.

**Ключевые слова:** этилен, пропилен, каталитический пиролиз.

**Annotation:** This article is devoted to research on the development of catalytic systems for the conversion of light hydrocarbon feedstock  $C_1-C_4$  into ethylene and propylene using transition metals. The kinetic regularities of the pyrolysis of  $C_1-C_4$  hydrocarbons in the presence of catalytic systems obtained by the deposition of compounds of group VIII metals (Fe, Co, Ni) on a ceramic support have been studied.

**Key words:** ethylene, propylene, catalytic pyrolysis.

Одной из наиболее важных задач нефтегазовой промышленности является повышение эффективности существующих методов нефтепереработки до низкомолекулярных олефинов  $C_2-C_4$ , которые используют как сырье для производства полимеров и резины. Современным промышленным методом получения этилена является высокотемпературный

пиролиз при температуре выше 850 °С, сопровождающийся образованием кокса и требующий периодической очистки реактора. Максимальных выход этилена при этом составляет не более 60 %, однако в мире не останавливаются поиски путей усовершенствования процесса, в том числе за счет использования новых катализаторов [1-4]. Анализ известных работ показал, что эффективность используемых катализаторов незначительна. При выборе катализатора полезно классифицировать каталитический процесс в соответствии с его механизмом. Однако в большинстве публикаций не хватает информации о каталитическом механизме преобразования алканов.

Поиск нового эффективного метода переработки нефтяных углеводородов, позволяющего снизить температуру процесса и повысить селективность этилена и пропилена при одновременном снижении образования кокса является очень актуальной задачей.

Для исследования каталитического пиролиза использовалась углеводородная смесь C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Состав смеси представлен в таблице 1.

**Таблица 1.**

**Состав углеводородной смеси C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>**

Содержание компонентов, % масс.				
CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
0 – 1,1	0-2,5	63 - 72	8 - 11	14 - 22

В работе использовались следующие материалы и составы:

- пенокерамический материал, являющийся композицией минеральных и органических веществ;
- фосфатирующий состав - водный раствор неорганической соли металла VIII группы Периодической системы Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> и фосфорной кислоты;
- стальной реактор с внутренним диаметром 0,6 см и длиной реакционной зоны 50 см. Марка стали 12X18H10T;
- кварцевые реакторы с внутренним диаметром 0,8-1,0 см, длиной 30 или

50 см;

- спирали металлические из молибдена, вольфрама, нихрома;
- гелий (сжатый), очищенный ТУ 5194080;

Керамический носитель имел характеристики представленные в таблице 2 [5].

Катализаторы, представляющие собой плёночные покрытия с удельной поверхностью 50-70 г/м<sup>2</sup>, получали непосредственно на поверхности стального реактора путём обработки его водными растворами или суспензиями солей элементов VIII групп Периодической системы (железа, кобальта, никеля, палладия).

**Таблица 2.**

**Фазовый брутто-состав и свойства пенокерамического материала**

Фазовый брутто-состав, % масс.					Физико-механические свойства				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ρ, г/см <sup>3</sup>	П, %	σ, н/м <sup>2</sup>	V <sub>уд</sub> , см <sup>3</sup> /Г	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /Г
18,6	49,9	30,6	0,8	0,1	1,3	75	до 300	0,77	80

Процесс приготовления катализатора, представляющего собой покрытие на поверхности керамического носителя, заключался в обработке керамики водно-спиртовыми растворами (1:1) солей металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W). После испарения растворителя при комнатной температуре носители с нанесенными солями металлов выдерживали в муфельной печи 2 часа при 200 °С и 2 часа при 600 °С.

Экспериментальные исследования процесса пиролиза смеси углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> проводились в стальном реакторе. Реактор представлял собой стальную трубку из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 0,6 см и длиной реакционной зоны 50 см. В качестве газа-носителя использовали гелий, с расходом 30 см<sup>3</sup>/мин. Углеводородное сырьё из металлического баллона непрерывно пропускали через реактор с объёмной скоростью 25-100

см<sup>3</sup>/мин, которая устанавливалась регулятором расхода. Из углеводородного потока при определённой температуре отбирали фиксированное количество пробы (2 см<sup>3</sup>), которое анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

Для обеспечения максимального выхода целевых продуктов (этилен, пропилен) и минимального количества побочных продуктов, а также достижения лучших технико-экономических показателей процесса, катализатор должен обладать такими характеристиками, как активность, селективность, а также оптимальными физико-механическими свойствами.

Активность катализатора, прежде всего, характеризуется изменением скорости реакции. Наиболее точной мерой каталитической активности является константа скорости реакции. Поэтому оценка эффективности катализатора проводилась путём сравнения констант скоростей термического и каталитического процесса.

Важной характеристикой активности катализатора является селективность катализируемой им реакции, т.е. соотношение количества целевого продукта к общему количеству продуктов реакции. Именно селективность определяет непроизводительные затраты сырья и энергии на выделение продукта и переработку отходов.

В условиях коксообразования, действия высоких температур, реакционной среды и других факторов поддержание активности катализатора обеспечивается его стабильностью и механической прочностью, которая определяется способом приготовления, поэтому существенно зависит от пористой структуры. Недостаточная механическая прочность приводит к росту гидравлического сопротивления реактора. Под стабильностью работы катализатора понимается воспроизведение его активности после нескольких дней проведения опытов.

Критерии, по которым определялись оптимальные условия пиролиза углеводородной смеси C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, являлись величина конверсии, выход этилена и

пропилена, а также образование кокса.

По результатам проведенных исследований:

1. Разработаны оригинальные каталитические системы на основе фосфатов и оксидов металлов VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd) и способы их нанесения на внутреннюю поверхность стальных газопроточных реакторов;

2. Установлено, что Co-фосфатное плёночное покрытие способствует повышению селективности по этилену и низкому сажеобразованию при пиролизе углеводородной смеси C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

3. Изучены кинетические закономерности пиролиза углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в присутствии каталитических систем, полученных нанесением соединений металлов VIII группы (Fe, Co, Ni) на керамический носитель:

4. Установлено, что при нанесении на керамический носитель соединений металлов VIII группы лучшие результаты получены для каталитической системы на основе Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1,2-5%).

5. Предложена эффективная каталитическая система крекинга легких углеводородов в присутствии металлических проводников (нихром, молибден, вольфрам), нагреваемых электрическим током;

6. Показано, что превращение углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в этилен и пропилен в присутствии вольфрамовых спиралей позволяет снизить температуру процесса до 300-600 °С, что способствует снижению энергозатрат в 2 раза и предотвращает образование кокса.

#### **Использованные источники:**

1. Ерофеев, В.И. Способ получения низших олефинов / В.И. Ерофеев, А.В. Восмерников, В.А. Кувшинов, Ю.В. Рябов, С.П. Бугаев, Б.М. Ковальчук, В.Т. Шкатов // Патент РФ №2063415. - 1996.

2. Сарматов, С.Б. Исследование влияния различных факторов на процесс пиролиза газообразных углеводородов с целью усовершенствования процесса на ШГКМ: дис. ... магистра: 5Ф321303 / Саматов Санъат Бахтиёрович. -

Ташкент, 2014. - 68 с.

3. Меньшиков, В.А. Производство этилена из природного газа методом окислительной конденсации метана / В.А. Меньшиков, М.Ю. Синев // Катализ в промышленности. - 2005. - № 1. - С. 25.

4. Sun, Q. Methane pyrolysis in a hot filament reactor / Q. Sun, Y. Tang, F.R. Gavalas // Energy and Fuels. - 2000. - V. 14. - № 2. - P. 490.

5. Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Диденкулова И.И., Пищурова И.А. Получение и свойства целевых пористых керамических катализаторов // «Полифункциональные химические материалы и технологии»: Материалы международной научной конференции. – Томск, 2007. - С. 46.