УДК 66.01.002.2.661.51

М.А. ГЛИКИН, докт. техн. наук, заслуженный деятель науки и техники Украины, ***В.Ю. ТАРАСОВ***, магистр, аспирант, ***И.М. ГЛИКИНА,*** канд. техн. наук, ***Е.И. ЗУБЦОВ,*** магистр, аспирант, СТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛЕВЫЕ РАСПЛАВЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА

Розглянуто техніко-економічні показники піролізу природного газу в реакторі з рідким високотемпературним теплоносієм. Досягнуто вміст водню в пірогазі 85%об. Вивчена кінетика піролізу природного газу. Експериментально підтверджено можливість заміни багатостадійного виробництва водню конверсією природного газу на піроліз та зниження енерговитрат в 2 рази.

Technical and economic parameters of natural gas pyrolysis reactor in liquid high-temperature heat carrier are represented. The hydrogen concentration in gas of pyrolysis approximately 85% $_{vol}$ is achieved .The kinetics of natural gas pyrolysis is studied. The possibility of multistage technologies of hydrogen production by natural gas conversion replacement to pyrolysis and expenses of energy reduction in 2 times is experimentally confirmed. \

Постановка проблемы и обоснование решения

Синтез-газ (смесь H_2 и CO) служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (аммиак, метанол и другие оксигенаты, продукты синтеза Фишера-Тропша), а также используется для восстановления железной руды. Что касается промышленного потребления CO, то наибольшее его количество расходуется для получения метанола (более 50 %), продуктов оксосинтеза (15 %) и уксусной кислоты (10 – 15 %). В небольших количествах CO используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов.

Преобладающим сырьем для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ (ПГ) и легкие углеводороды (попутный газ или прямогонный бензин). Основным методом переработки природного газа является паровая конверсия метана, затем парциальное окисление метана кислородом и автотермический риформинг, который представляет собой комбинацию парциального окисления и паровой конверсии.

Процесс паровой конверсии метана в основном описывается следующими равновесиями:

$$CH_4 + H_2O_{ж.} \leftrightarrow 3H_2 + CO \qquad \Delta H = +250 \text{ кДж/моль} \qquad (1)$$

$$CO + H_2O_{ж.} \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = +3 \text{ кДж/моль} \qquad (2)$$

Состав продуктов на выходе из риформера обычно очень близок к равновесному и может быть предсказан, исходя из следующих параметров:

а) температуры на выходе из установки;

б) мольных соотношений пар/углерод и CO_2/углерод;

в) давления.

Другой важный технологический аспект связан с протеканием побочных реакций образования углерода, которые зависят от соотношения водяной пар/метан. Коксообразование первоначально дезактивирует катализатор (никелевый), затем вызывает разрушение его гранул, что в свою очередь приводит к частичной или полной блокировке активности катализатора. В результате возникают участки локального перегрева и неравномерное распределение потока в слое катализатора.

При разработке новой технологии был проведен анализ энергетических затрат на протекание реакций получения водорода из метана. Для процесса паровой конверсии необходимо затратить 63,3 кДж на 1 моль водорода (1-2):

$$CH_4 + 2H_2O_{ж.} \leftrightarrow 4H_2 + CO_2 \qquad \Delta H = +253 \text{ кДж/моль} \qquad (3)$$

На реакцию пиролиза (4), необходимо затратить 37,5 кДж энергии на 1 моль водорода.

$$CH_4 \rightarrow C_{тв.} + 2H_2 \qquad \Delta H = +75 \text{ кДж/моль} \qquad (4)$$

Дегидрирование ПГ энергетически (на 25,8 кДж/моль H_2) целесообразнее паровой конверсии. Кроме того, высокий энергетический и химический потенциал углерода позволяет создать единый энергосберегающий технологический комплекс с выработкой электрической и тепловой энергий и продуктов высшей химической чистоты. При этом возможны три варианта:

$$C_{тв.} + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -394 \text{ кДж/моль}, \qquad (5)$$

$$C_{тв.} + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H = -110{,}6 \text{ кДж/моль}, \qquad (6)$$

$$C_{тв.} + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = +117{,}6 \text{ кДж/моль}, \qquad (7)$$

В данной работе рассматривается только первый вариант (5). Анализ реакций (4) и (5) показывает, что на получение 1000 нм^3 водорода достаточно 20 % потенциальной энергии окисления углерода. По сравнению с процессом конверсии энергозатраты снижаются в 3,5 раза.

$$22{,}3\,CH_4 + 4{,}3\,O_2 + 16\,N_2 \leftrightarrow 44{,}6\,H_2 + 4{,}3\,CO_2 + 18\,C + 16\,N_2 + 0{,}02 \text{ ГДж} \qquad (8)$$

При сравнении с агрегатом АМ–1360 [1] на 1000 нм^3 водорода необходимо затратить 0,22 ГДж:

$$13{,}2CH_4 + 18{,}2H_2O + 4O_2 + 14{,}9N_2 \leftrightarrow 44{,}6H_2 + 13{,}2CO_2 + 14{,}9N_2 - 0{,}22 \text{ ГДж} \qquad (9)$$

Анализ литературы показал, что вопрос получения водорода дегидрированием (пиролизом) ПГ вызывает интерес у многих исследователей [2], но проблема тепло- и массообмена не находила приемлемого технологического решения.

Нами разрабатывается процесс пиролиза ПГ в жидком высокотемпературном теплоносителе (ЖВТ). Преимуществом разрабатываемой технологии является совмещение контактного пиролиза природного газа (4) и окисления углерода (6) в одном реакторе. Химические реакции осуществляются в системе “газ–расплав” в двух- или трехзонном реакторе (рис. 1). Процесс получения водорода осуществляется в одну химическую стадию. При этом упрощается конструкция и уменьшается объем аппарата.

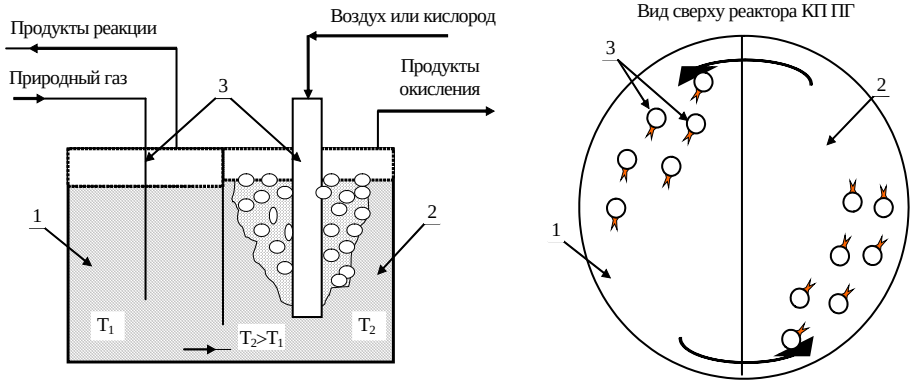

Рис. 1. Принципиальная схема реактора контактного пиролиза ПГ в ЖВТ:
1 – зона пиролиза; 2 – зона нагрева; 3 – фурмы

Первые технологические решения проведения эндотермических реакций (пиролиз и газификация углеводородов и др.) в расплавах солей и металлов появились в 1916 г. [3 – 7]. Однако незаинтересованность в снижении энергетических и сырьевых затрат остановила развитие данной технологии в химических и нефтехимических процессах. В 70-е годы прошлого столетия, после первого нефтяного кризиса, исследования в этой области возобновились [8 – 10].

Данные процессы обладают рядом особенностей, которые необходимо учитывать при моделировании:

- высокая интенсивность продувки и перемешивание расплава непосредственно за счет кинетической энергии струи;
- неизотермичность истечения газа в жидкость из-за различия в температурах дутья и расплава;
- изменение объема газа при протекании окислительно-восстановительных реакций, нагрева и изменения давления.

В данной работе исследовано воздействие аэродинамических, гидродинамических и физических условий на скорость химических превращений. Схема лабораторной установки и методика проведения опытов подробно описаны [11 – 13].

Исследования процесса пиролиза ПГ. Зона пиролиза.

При исследовании процесса пиролиза ПГ в расплаве хлорида натрия были получены данные (табл. 1) позволившие вывести уравнение константы скорости реакции.

$$k = (2{,}8\pm1{,}0)\ 10^{7} \exp(-134000\pm5000/RT),\ c^{-1} \qquad (10)$$

Величина E_a остается постоянной при различных газодинамических режимах и составляет 134±5 кДж/моль. Для описания эксперимента использовали результаты исследований, полученные при концентрации углерода в расплаве менее 0,1 мг/г. При этом обеспечивается отсутствие каталитического воздействия системы «углерод – расплав» [12].

Таблица 1

Влияние температуры и скорости газа в свободном сечении реактора на пиролиз природного газа ($\%_{об.}$) при h_0 =40 мм

Компоненты	Скорость природного газа в свободном сечении реактора, м/с			
	0,007	0,016	0,033	0,053
Температура 1113 К				
H_2	28,7	23	18,6	18,4
CH_4	70,3	75,9	80,4	80,6
Температура 1153 К				
H_2	32,5	29,6	25,1	23,3
CH_4	66,5	69,2	73,9	75,7
Температура 1213 К				
H_2	51,2	36,2	34,2	32,3
CH_4	47,8	62,7	64,8	66,6
Температура 1263 К				
H_2	59,4	56,6	39,2	36,3
CH_4	39,6	42,2	59,8	62,7
Температура 1353 К				
H_2	85	79,6	74,6	68
CH_4	14	19,2	24,4	30,9

Экспериментальные данные подтверждают возможность осуществления пиролиза природного газа в ЖВТ, его высокую эффективность и управляе-

мость. Увеличение высоты ЖВТ и давления газа позволит создать агрегат высокой производительности.

Важно отметить, что в условиях лабораторного эксперимента при пиролизе ПГ в расплаве хлорида натрия в одну стадию при высоте барботажного слоя 40 мм и температуре 1353 К получено содержание водорода в продуктах реакции 92 %об. и расплав с равномерно распределенной мелкодисперсной сажей [11].

Исследования процесса окисления углерода. Зона нагрева ЖВТ

Проведены исследования взаимодействия кислорода воздуха с углеродом в расплаве хлорида натрия в проточной системе. Это одна из неотъемлемых стадий агрегата производства водорода или синтез-газа. Удовлетворительная работа реактора контактного пиролиза ПГ в ЖВТ (см. рис. 1) обеспечивается за счет переноса углерода теплоносителем из зоны пиролиза (T_1) в зону нагрева (T_2). Скорость реакций при взаимодействии кислорода с углеродом, при высоких температурах по своей величине такова, что при этом маскируются специфические особенности реакционных свойств вещества углерода, связанного с его молекулярным строением (рис. 2).

Для опытов использовались углеродсодержащие вещества с размерами частичек менее 0,001 мм такие как:

- сажа, полученная пиролизом ПГ в расплаве хлорида натрия;
- антрацит, содержащий 28% масс. породы. Состав горючей массы, % масс.: C – 93; H – 1,8; N – 0,8; O – 2,7; S – 1,7;
- активированный уголь (ГОСТ 4453 – 74).

Процесс проводили в кварцевом реакторе сечением 8 $см^2$ и высотой слоя расплава 70 мм, при температуре 1233 К и скорость дутья воздуха 8 л/ч. В предварительно разогретый реактор до рабочей температуры (1073 – 1500 К) загружалась порционно смесь кристаллического хлорида натрия с углем (антрацит и активированный уголь). Для снижения влияния летучих веществ, содержащихся в антраците, на кинетику целевого процесса предварительно перед подачей окислителя в расплав подавался азот до отсутствия (до 2 %об.) в отходящих газах водорода, моно и диоксида углерода. После достижения однородности расплава пропускали через него окислитель.

Ввиду отсутствия характерных отличий при окислении сажи и антрацита было решено использовать антрацит для описания кинетического уравнения стадии нагрева теплоносителя (см. рис. 1, зона 2)

Полученные экспериментальные данные (рис. 3) по влиянию концентрации углерода в теплоносителе при температуре 1233 К соответствует общепринятому механизму протекания окисления углерода:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + C \rightarrow 2\,CO \qquad (11)$$

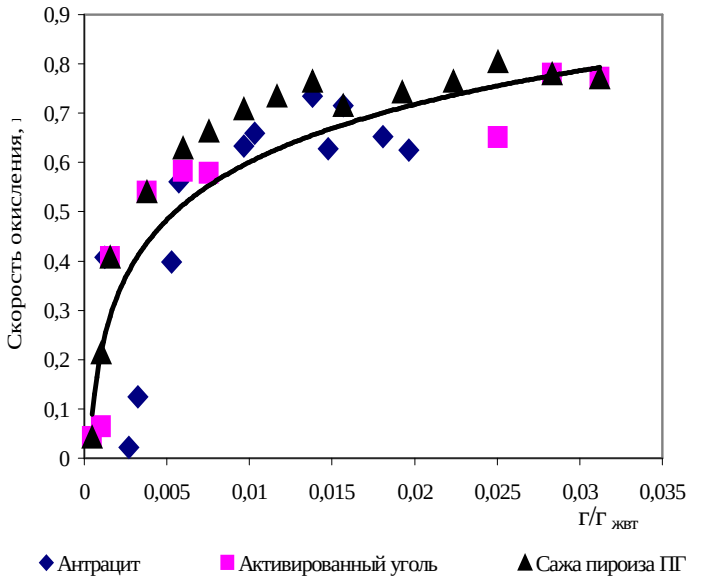

Рис. 2. Зависимость скорости окисления углерода от концентрации углерода в теплоносителе. Т=1233 К

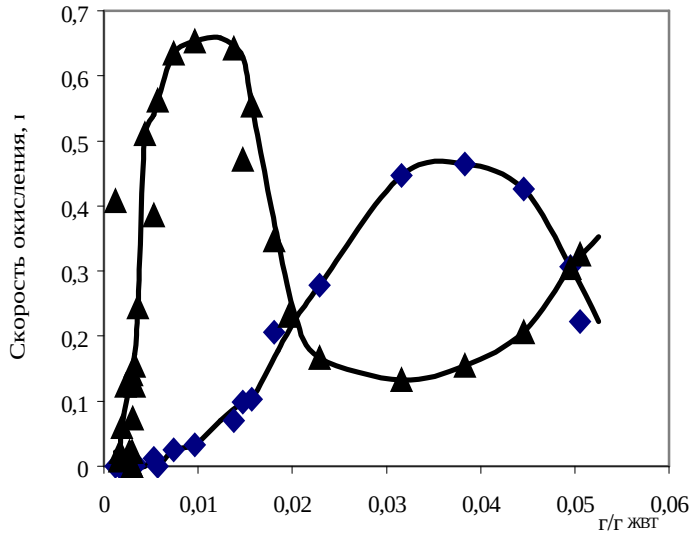

Рис. 3. Зависимость скорости окисления антрацита от его концентрации в теплоносителе

Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, показывают возможность подвода необходимого количества тепла и производства CO заданной чистоты.

Исследования взаимодействия газового потока с расплавом проводили при температуре 1233 K, начальной концентрации угля 0,017 г/$г_{ЖВТ}$ и высоте слоя теплоносителя 70 мм. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Исследования процесса окисления углерода в ЖВТ

Длительность продувки, мин	Интенсивность дутья, л/ч	Состав продуктов окисления, % об.		
		O_2	CO	CO_2
5	8	0,9	6,7	11,4
10		1,2	6,5	11,2
20		2,8	6,4	10
5	16	9,1	3,9	6,1
10		11,2	2,6	5,2
20		12,1	2	4,9
5	26	12,3	1,4	5,3
10		14,5	0,8	3,8
20		16,4	0	2,8
5	40	15,2	0	3,9
10		16,1	0	2,9
20		17,7	0	1,4

Скорость газового потока определяет время контакта окислителя с топливом. Установлено, что при определенной концентрации углерода и интенсивность дутья можно управлять составом продуктов реакций.

При заданном гидродинамическом режиме проведены исследования влияния температуры на процесс окисления угля в расплаве хлорида натрия и получено уравнение константы скорости этой реакции.

$$k = (9{,}1 \pm 1{,}0)\ 10^6 \exp(-130000 \pm 30000/RT),\ c^{-1} \qquad (12)$$

Данное уравнение хорошо описывает не только экспериментальные данные, но и большинство результатов, полученных другими исследователями [14 – 16] для области температур 1000 – 1400 K.

Выводы

1. В ходе теоретических и экспериментальных исследований были показаны преимущества одностадийного производства концентрированного водорода пиролизом природного газа в жидком высокотемпературном теплоносителе (расплав хлорида натрия) по сравнению с паровой конверсией, при этом:

- энергетические затраты снижаются не более, чем в 3,5 раза;

- удельные капитальные вложения снизятся более чем в 3 раза.

2. Снижение себестоимости водорода в 2 и более раз позволит снизить затраты на производство аммиака, уксусной кислоты, метанола и процессов гидрирования органических и других продуктов.

3. Создаются условия для широкого использования пиролизного водорода в нефтепереработке, металлургии и в качестве экологически чистого топлива.

4. Новая технология позволяет отдельными потоками получать водород, монооксид углерода или синтез-газ.

5. Процесс пиролиза природного газа в ЖВТ можно проводить при повышенном давлении.

Список литературы: **1**. *Сульжик Н.И., Степанов А.В.* Ресурсосбережение в нефтехимических производствах. – К., НОРА-ПРИНТ, 2000. 335 с. **2**. *Ямпольский Ю.П.* Элементарные реакции и механизмы пиролиза углеводородов. – М., Химия, 1990. 216 с. **3.** *Donerty L.* "Process for carbonizing coal", U. S. Patent 1,172,682 (1916). **4**. *Kotschevar L.* "Gas-generating apparatus", U. S. Patent 1,357,998, (1920). **5.** *Paris J.* "Process of distilling solids and liquids and of craking solids, liquids and gases", U. S. Patent 1,392,788, (1921). **6.** *Leonarz E.* "Production of water gas", U. S. Patent 1,592,861, (1926). **7.** *Tyrer D.* "Production of hydrogen", U. S. Patent 1,803,221, Issued to Imperial Chemical Inc., (1931). **8.***Cramer F.*, "Steam generation with coal", U. S. Patent 3,933,128, Issued to Clean Energy Corporation (1974). **9.** *Mazurek H.* "Hydrocarbon conversion process using a molten salt", U. S. Patent 4,665,261, Issued to Atlantic Richfield Company (1985). **10.** *Miller C.* "Burner-feed multi-zone molten metal syngas generator" U. S. Patent 6,432,149, Issued to Marathon Ashland Petroleum LLC (2002). **11**. *Гликин М.А., Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Мамедов Б.Б.* Пиролиз природного газа. Производство водорода в жидком высокотемпературном теплоносителе. // Хім. пром. України. 2005. № 4. С. 18-24. **12**. *Tarasov V.Yu., Glikin M.A., Glikina I.M.* The synthesis of hydrogen by methane pyrolysis process using the liquid heat-carrier technology / Book of abstracts of the VII Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application", 19-24 September 2004. P.350-352. **13**. *Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Мамедов Б.Б.* Газификация углей в жидком высокотемпературном теплоносителе с получением синтез-газа / Материалы Международной инвестиционной научно-практической конференции «Производство синтетического моторного топлива из угля Донецкого бассейна, как составляющая энергетической безопасности Европы». Луганск, 2005. **14**. *Явойский В.И., Явойский А.В. Сизов А.М.* Применение пульсирующего дутья при производстве стали. – М., Металлургия, 1985. 176 с. **15.** *Квитко М.П., Афанасьев С.Г.* Кислородно-конвертерный процесс. – М., Металлургия, 1974. 343 с. **16.** Баптизманский В.И. Механизм и кинетика процессов в конверторной ванне. – М., Металлургиздат, 1960. 283 с.

Поступила в редколлегию 03.04.06