

УДК 537.528

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-36-40

PACS: PAESJE

PACS: 52.80.Wg, 82.33.Xj



Получение ацетилена в СВЧ-разряде в жидких углеводородах с барботированием аргона

Т. С. Батукаев, И. В. Билера, Г. В. Крашевская, Ю. А. Лебедев

Ацетилен является важным химическим промежуточным продуктом, который находит широкое применение в химической промышленности. В последние годы возрастает интерес к разработке эффективных методов синтеза ацетилена. В данной статье рассмотрено использование СВЧ-разряда в жидких углеводородах с барботажом аргона для получения ацетилена. Максимальная объемная скорость образования ацетилена в ходе экспериментов равнялась 280 мл/мин, при энергозатратах на образование ацетилена 48 л/кВт·ч. Показаны зависимости скорости образования ацетилена от падающей мощности и расхода аргона.

Ключевые слова: СВЧ-разряд, ацетилен, газовая хроматография.

Введение

Ацетилен имеет широкий спектр применений в химической промышленности, производстве металлов и сварке [1]. В последние годы широко изучалось производство ацетилена различными способами с упором на повышение его эффективности и снижение воздействия на окружающую среду [2].

Традиционный способ получения ацетилена – реакция карбида кальция с водой, который широко используется уже более века [1]. Однако с увеличением добычи углеводородного сырья получили развитие различные плазменные технологии для получения ацети-

лена. Основная проблема плазменных методов заключается в необходимости закалки продуктов. Как правило закалка продуктов способствует увеличению выхода ацетилена [3]. Таким образом исследования сосредоточились на влиянии типа плазмы (DC, AC, DBD и т. д.), сырья (от метана до пропана и легких углеводородов) и рабочего газа (Ar, N₂, H₂ и т. д.) на производительность пиролиза [3–6].

В качестве примеров приведем результаты, опубликованные в двух статьях. В первой проводился пиролиз метана в термической плазме в смеси аргона с метаном и получены энергозатраты на образование ацетилена 23,8 л/кВт·ч [7]. Во второй пиролиз метана проводился с добавлением водорода и получены энергозатраты на образование ацетилена 200 л/кВт·ч [8]. Это на сегодняшний день является самыми низкими энергозатратами среди опубликованных исследований после 1970-х годов.

Одним из новых типов разрядов, который может быть применен для получения ацетилена является микроволновый разряд в жидких углеводородах. Разряд существует внутри пузырька газа внутри жидкости [9, 10]. За счет контакта пузырька с плазмой с окружающей жидкостью достигается высокая скорость поступления активных частиц в область

Батукаев Тимур Саидемиевич¹, аспирант.

Билера Игорь Васильевич¹, в.н.с., к.х.н.

Крашевская Галина Витальевна^{1,2}, доцент, к.ф.-м.н.

Лебедев Юрий Анатольевич¹, гл.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: lebedev@ips.ac.ru

¹ Институт нефтехимического синтеза

им. А. В. Топчиева Российской академии наук.
Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 29.

² Национальный ядерный исследовательский университет (МИФИ).

Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

Статья поступила в редакцию 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

© Батукаев Т. С., Билера И. В., Крашевская Г. В.,
Лебедев Ю. А., 2023

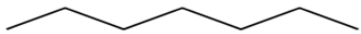







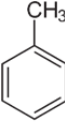
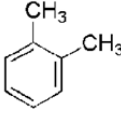
разряда, что увеличивает эффективность плазмохимических реакций, так же за счет контакта с жидкостью обеспечивается закалка продуктов, после того как разряд гаснет и пузырьки отрывается от торца антенны [11].

В работе [12] исследовались продукты микроволнового разряда в неполярных углеводородах, было установлено, что основными газообразными продуктами СВЧ-разряда в

широком классе жидких углеводородах являются H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 и CH_4 . В таблице представлены концентрации водорода и ацетилена как основных продуктов разряда. В таблице видно, что концентрация ацетилена в составе продуктов газовой фазы растет в ряду увеличения длины цепи насыщенных углеводородов и резко падает в ароматических соединениях.

Таблица

Основные газофазные продукты СВЧ-разряда в разных жидких углеводородах

Вещество, температура кипения и структура	H_2 , vol. %	C_2H_2 , vol. %
н-гептан C_7H_{16} ($T_{кип} = 98,42 \text{ }^\circ\text{C}$) 	71,2	18
н-октан C_8H_{18} ($T_{кип} = 125,52 \text{ }^\circ\text{C}$) 	72	18,3
Декан $C_{10}H_{22}$ ($T_{кип} = 174,1 \text{ }^\circ\text{C}$) 	71,7	20,3
Пентадекан $C_{15}H_{32}$ ($T_{кип} = 270,6 \text{ }^\circ\text{C}$) 	67,6	25
Гексадекан $C_{16}H_{34}$ ($T_{кип} = 286,79 \text{ }^\circ\text{C}$) 	65,6	28,5
Изооктан C_8H_{18} ($T_{кип} = 99,3 \text{ }^\circ\text{C}$) 	71	18,7
Циклогексан C_6H_{12} ($T_{кип} = 80,74 \text{ }^\circ\text{C}$) 	73,4	17,5
Бензол C_6H_6 ($T_{кип} = 80,1 \text{ }^\circ\text{C}$) 	88,8	11,2
Толуол $C_6H_5-CH_3$ ($T_{кип} = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$) 	86,1	12,1
Ортоксилол $C_6H_5-(CH_3)_2$ ($T_{кип} = 144 \text{ }^\circ\text{C}$) 	74,6	14,4
Нефтяной растворитель «Нефрас С2 80/120»	66,5	19,9
Нефтяной растворитель «Нефрас С2 80/120» с барботажем аргоном (текущая статья)	59,52	22,6

Несмотря на сравнительно высокую концентрацию ацетилена в продуктах, основной побочный продукт микроволнового разряда в жидких углеводородах – твердые углеродсодержащие частицы, которые хорошо поглощают микроволновое излучение, и затрудняет возникновение новых разрядов с ростом концентрации сажи в жидкости. Для подавления процесса сажеобразования используется барботаж аргоном. В настоящей работе основное внимание уделяется описанию влияния барботажа аргоном на образование ацетилена в СВЧ-разряде в жидком нефтяном растворителе.

Экспериментальная установка

Используемая в работе экспериментальная установка подробно описана в [9–11]. Измерения проводились с использованием нефтяного растворителя «Нефрас С2 80/120» в качестве жидкой среды. Нефтяной растворитель «Нефрас С2 80/120» представляет собой смесь легких неполярных углеводородов с температурой кипения от 80 до 120 °С. Поскольку состав газовой фазы для неполярных углеводородов несущественно меняется (см. таблица), из-за своей дешевизны был выбран Нефрас в качестве жидкой среды для исследования. Отметим, что в процессе горения разряда в углеводородах в жидкости появляются твердые углеродные частицы, что снижает прозрачность жидкости и ограничивает время существования разряда. Для подавления процесса сажеобразования эксперименты проводились с барботированием аргона через канал в антенне. Расход аргона в ходе эксперимента менялся в диапазоне 400–800 мл/мин.

Для отделения продуктов плазмохимических реакций от испарившегося углеводорода использовался водяной холодильник. С помощью расходомера измерялась скорость потока газовой смеси при горении разряда. Состав основных газовых продуктов на выходе из реактора определяли на портативном газовом хроматографе с обратной продувкой ПИА (НПФ МЭМС, Россия) с двумя хроматографическими колонками с адсорбентами Hayesep N и молекулярными ситами 13X. В качестве детекторов использовали катарометры, газ-носитель – аргон.

Результаты и обсуждение

В ходе хроматографического исследования продуктов микроволнового разряда в нефрасе с использованием барботажа аргоном было обнаружено, что добавление аргона приводит к незначительному увеличению выхода ацетилена и снижению выхода водорода. Это может объясняться увеличением роли электронного удара в иницировании процессов в разряде. На рисунке 1 представлены зависимости нормированных концентраций основных продуктов, за вычетом аргона, от падающей мощности для двух расходов аргона. На графике можно наблюдать отсутствие явной зависимости состава продуктов газовой фазы от падающей мощности. На рисунке 2 представлены зависимости скоростей образования ацетилена от падающей мощности для двух значений расхода аргона. Скорость образования ацетилена пропорциональна падающей мощности. Для полученных зависимостей были вычислены значения энергозатрат на образование ацетилена, равные 48 л/кВт·ч и 17 л/кВт·ч, при расходе аргона 600 мл/мин и 800 мл/мин соответственно. Следует отметить, что данные оценки производились по падающей мощности, которая может превышать поглощенную мощность в два раза. Полученное значение энергозатрат для расхода аргона 600 мл/мин находится в согласии с результатами других плазмохимических методов.

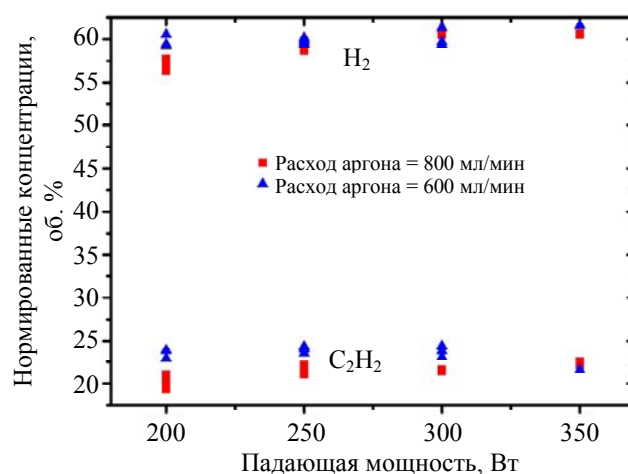


Рис. 1. Зависимость концентраций водорода и ацетилена от падающей мощности для двух расходов аргона

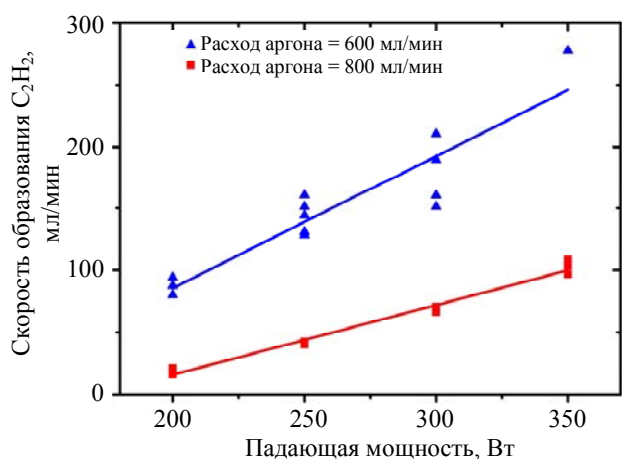


Рис. 2. Зависимость объемной скорости образования ацетилена от падающей мощности для двух расходов аргона

Одновременное отсутствие зависимости состава газовой фазы и прямая зависимость скорости образования ацетилена от падающей мощности может объясняться тем, что с увеличением падающей мощности растет частота возникновения новых разрядов и увеличивается скорость роста каждого пузырька с плазмой с последующим отрывом. Так же на рисунке 2 видно, что скорость образования ацетилена проявляется менее выражено при более высокой скорости потока аргона. Для анализа этого была проведена серия экспериментов, результаты представлены на рисунке 3.

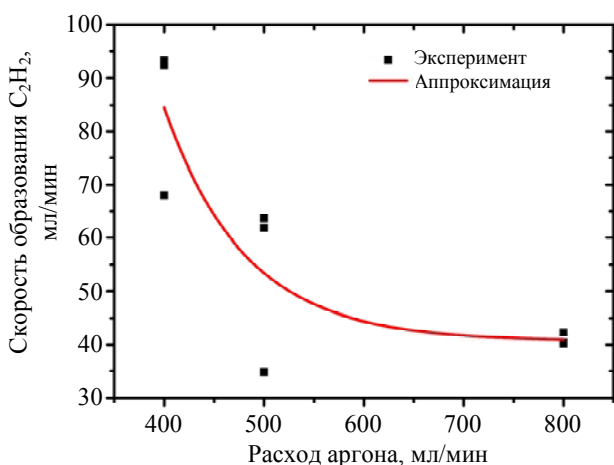


Рис. 3. Зависимость объемной скорости образования ацетилена от расхода аргона, при постоянной падающей мощности 250 Вт

На рисунке 3 наблюдается снижение скорости образования ацетилена с увеличением расхода аргона. Данная зависимость связана с разбавлением паров испаренного углеводорода аргоном в пузырьке газа. Это можно

объяснить увеличением концентрации аргона к парам углеводорода в пузырьке с газом, в котором существует разряд и происходит разложение паров углеводорода. Скорость образования ацетилена при расходе аргона в 400 мл/мин существенно превышает аналогичные результаты для большего расхода аргона, однако при данном расходе аргона наблюдается существенно большая скорость образования сажи.

Заключение

Впервые проведен анализ влияния барботажа аргоном на получение ацетилена в микроволновом разряде в нефтяном растворителе. Было установлено оптимальное значение расхода аргона равно 600 мл/мин, при котором рассчитанное по падающей мощности значение энергозатрат на образование ацетилена равно 48 л/кВт·ч.

Работа выполнена в рамках исследований по гранту РФФ № 17-73-30046.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pässler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H. J., Ebersberg G., Muller R., Bassler J., Behringer H., Mayer D. Acetylene: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
2. Trotus I. T., Zimmermann T., Schuth F. / Chemical reviews. 2014. Vol. 114. № 3. P. 1761–1782.
3. Bilera I. V., Lebedev Yu. A. / Petroleum Chemistry. 2022. Vol. 62. № 4. P. 329–351.
4. Sanchez-Gonzalez R., Kim Y., Rosocha L. A., Abbate S. / IEEE transactions on plasma science. 2007. Vol. 35. № 6. P. 1669–1676.
5. Abanades S., Tescari S., Rodat S., Flamant G. / Journal of natural gas chemistry. 2009. Vol. 18. № 1. P. 1–8.
6. Yao S., Nakayama A., Suzuki E. / AIChE journal. 2001. Vol. 47. № 2. P. 413–418.
7. Li T., Rehmet C., Cheng Y., Jin Y., Cheng Y. / Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2017. Vol. 37. P. 1033–1049.
8. Polak L. S., Endyus'kin P. N., Uglev V. N., Volodin N. L. / Khim. Vys. Energ. 1969. Vol. 3. № 2. P. 184–185.
9. Lebedev Yu. A., Krashevskaya G. V., Batukaev T. S., Epstein I. L. / Plasma Processes and Polymers. 2021. Vol. 18. № 10. P. 2100051.
10. Batukaev T. S., Krashevskaya G. V., Lebedev Y. A., Mikhailiyuk A. V. / Plasma Physics Reports. 2022. Vol. 48. № 4. P. 391–394.
11. Batukaev T. S., Bilera I. V., Krashevskaya G. V., Lebedev Yu. A., Nazarov N. A. / Plasma. 2023. Vol. 6. № 1. P. 115–126.
12. Lebedev Yu. A. / Polymers. 2021. Vol. 13. № 11. P. 1678.

Production of acetylene in a microwave discharge in liquid hydrocarbons with argon bubbling

T. S. Batukaev¹, I. V. Bilera¹, G. V. Krashevskaya^{1,2} and Yu. A. Lebedev¹

¹ A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
E-mail: lebedev@ips.ac.ru

² National Research Nuclear University “MEPHI”
31 Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia

Received 29.06.2022; accepted 10.07.2023

Acetylene is an important chemical intermediate that is widely used in the chemical industry. In recent years, there has been growing interest in the development of efficient methods for the synthesis of acetylene. This article discusses the use of a microwave discharge in liquid hydrocarbons with argon bubbling to produce acetylene. The maximum volumetric rate of acetylene formation during the experiments was 280 ml/min, with energy consumption for the formation of acetylene 48 l/kW·h. The dependences of the acetylene formation rate on the incident power and argon consumption are shown.

Keywords: microwave discharge, acetylene, discharge chromatography.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-36-40

REFERENCES

1. Pässler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H. J., Ebersberg G., Muller R., Bassler J., Behringer H. and Mayer D., Acetylene: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
2. Trotus I. T., Zimmermann T. and Schuth F., Chemical reviews **114** (3), 1761–1782 (2014).
3. Bilera I. V. and Lebedev Yu. A., Petroleum Chemistry **62** (4), 329–351 (2022).
4. Sanchez-Gonzalez R., Kim Y., Rosocha L. A. and Abbate S., IEEE transactions on plasma science **35** (6), 1669–1676 (2007).
5. Abanades S., Tescari S., Rodat S. and Flamant G., Journal of natural gas chemistry **18** (1), 1–8 (2009).
6. Yao S., Nakayama A. and Suzuki E., AIChE journal **47** (2), 413–418 (2001).
7. Li T., Rehmet C., Cheng Y., Jin Y. and Cheng Y., Plasma Chemistry and Plasma Processing **37**, 1033–1049 (2017).
8. Polak L. S., Endyus'kin P. N., Uglev V. N. and Volodin N. L., Khim. Vys. Energ **3** (2), 184–185 (1969).
9. Lebedev Yu. A., Krashevskaya G. V., Batukaev T. S. and Epstein I. L., Plasma Processes and Polymers **18** (10), 2100051 (2021).
10. Batukaev T. S., Krashevskaya G. V., Lebedev Y. A. and Mikhailyuk A. V., Plasma Physics Reports **48** (4), 391–394 (2022).
11. Batukaev T. S., Bilera I. V., Krashevskaya G. V., Lebedev Yu. A. and Nazarov N. A., Plasma **6** (1), 115–126 (2023).
12. Lebedev Yu. A., Polymers **13** (11), 1678 (2021).