Загальне світове виробництво етилену в 1988 році складало всього 50 млн. тонн на рік, в 2006 році досягло більше 109 млн. тонн, в 2008 році склало 113 млн. тонн і продовжує зростати на 2 - 3% на рік. До 2010 року його випускали не менше 117 компаній в 55 країнах. На сьогоднішній день в світі щорічно виробляється близько 150 млн. тонн етилену [3].

Україна:

До недавнього часу виробництво етилену в Україні було представлено потужностями ТОВ "Карпатнафтохім" – м Калуш, Івано-Франківська обл. Підприємство виробляло етилен, пропилен, бензол, вінілхлорид і т.д. У 2010 році на ТОВ «Карпатнафтохім» виробництво етилену складало 250 тис. тонн на рік. З грудня 2013 підприємство не працює. На даний момент, в Україні виробничі потужності етилену на жаль відсутні. Для виробництва ПВХ та поліетилену, Україна змушена імпортувати цей продукт. Поки українські хіміки тільки думають, яким чином відроджувати нафтохімію в країні, зокрема виробництво етилену.

Росія:

Виробництво етилену в 2014 році скоротилося. Обсяг випуску етилену в 2014 р скоротився на 10,6% і склав 2,4 млн. т (за підсумками 2013 г. – 2,67 млн. т). За підрахунками Федеральної служби державної статистики РФ, в грудні в Росії були вироблені 229 тис. т етилену, у листопаді – близько 221 тис. т. Однією з основних причин скорочення виробництва називають тривалий простій заводу "Ставролен". Компанія була змушена призупинити випуск продукції через пожежу, що сталася 26 лютого 2014 року. Продуктивність підприємства, виведеного з ладу, становить 300 тис. т етилену на рік. Незважаючи на те, що інші російські компанії збільшили обсяги випуску цього продукту, компенсувати втрати на ринку етилену не вдалося.

# Європа:

# Ціни етилену для поставок в січні 2015 року знизилися. Контрактна ціна етилену для поставок у січні була узгоджена на рівні 880 EUR/т, що на 130 EUR нижче рівня цін у грудні. Учасники ринку очікували зниження котирувань етилену, враховуючи загальний падаючий тренд на сиру нафту. Груднева контрактна ціна етилену була знижена на 50 EUR/т у порівнянні з рівнем листопада. При цьому рівень цін етилену в січні став найнижчим з січня 2010 року.

# Китай:

# Ринок етилену динамічно зростає. Протягом останніх 8 років у Китаї спостерігається динамічне зростання виробництва етилену. До 2013 року обсяг ринку етилену більш ніж подвоївся і досяг 14 млрд EUR. Основну частину етилену країна імпортує. П'ятирічний план Китаю включає задачу самозабезпечення етиленом на 64% до 2015 року. Найбільшим споживачем етилену в Китаї залишається виробництво поліетилену (60% від сукупного попиту).

# Світовий ринок:

# Близький Схід став ключовим гравцем у світовому виробництві етилену. Сьогодні на Близький Схід припадає майже 20% світових потужностей етилену в порівнянні з 12% 5 років тому. Близький Схід є третім за величиною регіоном у світі з виробництва етилену. І продовжує зростати. Використання багатих природних ресурсів, конкурентоспроможні ціни сировини, розвинена виробнича інфраструктура і близькість до ринків зі зростаючим попитом дає багато можливостей для подальшого розвитку виробництва етилену в регіоні, зокрема в Саудівській Аравії. Саудівська компанія Sadara Chemical будує найбільший у світі інтегрований хімічний комплекс, на якому буде вироблятися етилен, пропилен, поліетилен та ін.

# Світовий ринок. Прогнози:

# Світовий попит на етилен буде зростати 3,3% на рік протягом наступних 10 років, в лідерах буде Китай. На думку експертів, в поточній економічній ситуації конвертувати етан в етилен вигідніше, ніж в лігроїн. У найближчі 15 років від цього виграють країни Близького Сходу та США, де зростає виробництво етану із сланцевого газу. У середньостроковій перспективі прибуток виробників етилену з лігроїну трохи підвищиться, проте знов опиниться під тиском після пуску нових потужностей в Північній Америці, на Близькому Сході і в Росії в 2018-2020 рр. Нові виробництва матимуть доступ до більш дешевшої сировини. Найбільш сильно це позначиться на економіці існуючих виробництв етилену з лігроїну в Європі та Азії.

# Світовий ринок етилену до 2017 досягне 177,83 млрд $, збільшившись в 1,4 рази в порівнянні з 2012 роком. Середньорічний темп зростання ринку складе 6,2%. Експерти очікують, що основним драйвером зростання ринку буде Азіатсько-Тихоокеанський регіон (АТР). Ринок етилену цього регіону до 2017 зросте в 1,4 рази до 71,63 млрд $. Середньорічний темп зростання ринку досягне 7,2%. Як очікується, АТР значно збільшить потужності по етилену з 49,67 млн. тонн в 2012 році до 67,4 млн. тонн до 2017 року. А ось Японія і Тайвань не тільки не збільшать, але навіть трохи скоротять виробничі потужності.

# Ринок Північної Америки збільшиться в 1,2 рази і досягне 46,61 млрд $. Середньорічні темпи зростання складуть 4,3%. Виробничі потужності США збільшаться за цей період в 1,3 рази до 36,49 млн т/рік. У найбільшій мірі зростання північноамериканського ринку етилену, найімовірніше, буде забезпечене завдяки входженню до нього нових компаній, які будуть використовувати як сировину сланцевий газ [3].

Основними промисловими способами отримання етилену є термічний піроліз різних видів вуглеводневої сировини. Сучасна світова структура сировини піролізу виглядає наступним чином: етан – 27,6% мас.; зріджені гази (пропан, бутан) – 14,0% мас.; прямогонний бензин (нафта) – 53,1% мас.; гідроочищені керосино-газойлеві фракції (КГФ) – 5,3% мас.

Важливо відзначити, що всі способи його отримання, які ми зараз розглянемо є термічними, а не каталітичними. Оскільки, на сьогоднішній день немає промислових виробництв з використанням традиційного каталізу в процесах піролізу (температура проведення більше 6000С). Це викликане цілою низкою складнощів реалізації каталітичних процесів піролізу (при даних температурах відбувається руйнування структури носія для каталізатора, швидка дезактивація каталізатора внаслідок коксоутворення і т.д.). Каталітичний піроліз втілений тільки на дослідних установках більшого чи меншого масштабу, але все ж дані потужності неспівставні з термічним піролізом. Тому і розглядати ми будемо термічний піроліз [4].

# **1.1.1. Отримання етилену піролізом прямогоного бензину**

При піролізі прямогонного бензину вихід етилену становить 21,26 % мас., що приблизно на 10% вище ніж при використанні в якості сировини газоконденсатного бензину і бензину-рафінату. Оскільки газоконденсатний бензин в порівнянні з прямогонним містить підвищену кількість аренів, а бензин-рафінат – ізоалканів.

 Одночасно з етиленом утворюється також значна кількість рідких вуглеводнів, у тому числі і ароматичних.

Бензин з тиском 1,3 - 1,4 МПа надходить через фільтр в міжтрубний простір теплообмінників, де нагрівається до температури 90 - 120 0С. Потім він надходить в піч піролізу. Піроліз бензину проводиться в восьмипоточній печі. Піроліз прямогонного бензину проводиться з розведенням водяною парою для зменшення коксоутворення і досягнення максимального вмісту в пірогазі етилену. Розбавлення парою для бензину становить – 50 - 60%. Пара надходить в піч піролізу з тиском 0,7 - 0,75 МПа і температурою 120 0С.

Пірогаз виходить з печі з температурою 845 - 855 0С і тиском 0,04 - 0,09 МПа. Так як на даному етапі первинні реакції розкладання є оборотними, то для того, щоб зберегти максимальний відсоток вмісту в пірогазі цільового продукту – етилену, передбачено різке охолодження пірогазу в гартівно-випарних апаратах (ГВА) до температури 370 - 470 0С з отриманням насиченої пари високого тиску.

Подальший гарт пірогазу відбувається за рахунок упорскування гартувального масла з температурою 120 0С, в лінію пірогазу після ГВА. Таким чином, газ піролізу охолоджується до 200 0С

Для обігріву, піч піролізу обладнана настінними газовими пальниками (72 пальника). Пальники розташовані по фронтальним стінам радіантної зони печі. Вони нагрівають, за рахунок безполум'яного горіння, внутрішню поверхню печі, від якої тепло випромінюванням передається до змійовика. Піч піролізу обладнана власним димососом і загальною димовою трубою. Димові гази печі, проходячи конвективную зону, підігрівають сировину і технічний пар. Потім відводяться через димову трубу в атмосферу з температурою 150 - 220 0С. Для випалу коксу з пірозмеевіков і гартівно-випарних апаратів передбачена установка поворотного коліна, що з'єднує лінію подачі повітря з лінією подачі сировини в піч піролізу. При проведенні випалу коксу, в сировинний колектор подається пароповітряна суміш [4].

# **1.1.2. Отримання етилену піролізом керосино-газойлевої фракції**

# Керосино-газойлева фракція (КГФ) – це суміш вуглеводнів; фракція, що отримується при перегонці нафти або в процесах крекінгу і коксування. Межі кипіння керосино-газойлевої фракції можуть коливатися в межах від 130 - 180 0С до 330 - 350 0С. Керосино-газойлева фракція включає вуглеводні: парафінові вуглеводні (алкани), нафтенові вуглеводні (циклоалкани), з яких отримують реактивне паливо і дизельне паливо, а також керосин. Крім вуглеводнів, в керосино-газойлевій фракції містяться ароматичні вуглеводні (антрацен, індол, інші арени), домішки органічних сполук, сірки, азоту, кисню і сліди інших елементів. Для отримання товарних продуктів потрібне видалення зазначених домішо.

# Сировиною для процесу, що розглядається слугує гидроочищена і деароматізірована керосино-газойлева фракція. При піролізі керосино-газойлевої фракції вихід етилену на різних установках становить приблизно від 15 до 25% мас. Характеристика КГФ: щільність – 0,86; сульфіруемість – 23%; иодне число – 4. Фракційний склад: початок кипіння – 134 0С; 10% википає при температурі 166 0С; 20% – при 186 0С; 30% – при 208 0С; 40% – при 224 0С; 50% – при 240 0С; 60% – при 256 0С; 70% – при 272 0С; 80% – при 308 0С; и 93% – при 330 0С. Груповий склад: ароматичних вуглеводнів – 23% мас .; ненасичених вуглеводнів – 0,5% мас.; парафінових і нафтенових вуглеводнів – 76,5% мас.

# Піроліз проводять при температурі 770 - 840 0С. Вихід етилену в зазначеному інтервалі температур збільшується від 21,45 до 29,1% мас. Виходи пропілену та дивінілу значно не змінюються від 12,52 до 13,58% мас. і від 3,63 до 4,57% мас. відповідно. Вихід бутилену знижується від 6,64 до 3,46% мас. Виходи метану і водню із зростанням температури збільшуються від 6,96 до 11,2% мас. і від 0,51 до 0,83% мас. відповідно.

# Сировину попередньо підігрівають до 535 0С. Розбавлення водяною парою становить 80%. При піролізі КГФ при температурі 800 0С вихід етилену становить 37,24% об.; при 840 0С – 38,7% об.

# З результатів роботи установки видно, що поряд з високим виходом нижчих олефінів та дивінілу спостерігається високий вихід ароматичних вуглеводнів, що коливається в залежності від жорсткості процесу від 9,54 до 17,38% мас. на пропущену сировину.

# При піролізі керосино-газойльових фракцій вихід рідких продуктів становить приблизно 50%. З аналізу складу рідких продуктів піролізу КГФ видно, що зі збільшенням жорсткості процесу піролізу в рідких продуктах різко зростає вміст ароматичних вуглеводнів, особливо бензолу (від 3,99 до 22,83% мас.) і нафталінів (від 1,5 до 7,4% мас.), толуолу також збільшується до 10,45% мас. [4].

# **1.1.3. Отримання етилену піролізом етану**

# При невеликих глибинах перетворення вихідний етан в основному перетворюється в етилен і водень за реакцією дегідрогенізаціі, а виходи метану та інших побічних продуктів реакції незначні. Однак при більш глибокому розпаді етану значення побічних реакцій зростає - вміст етилену в контактному газі починає знижуватися, а побічних продуктів – зростати.

# Вміст цільового продукту реакції – етилену в пірогазі з підвищенням температури зростає до певного, чітко вираженого максимуму, а потім починає знижуватися. Максимальний вміст етилену в газі піролізу, так само, як і його максимальний вихід при одних і тих же температурах, залежить від часу контакту. Для кожного конкретного часу контакту максимальний вміст етилену в газі піролізу відповідає певній температурі. Слід зазначити що, зі зменшенням часу контакту цей максимум переміщається в область більш високих температур і збільшується його абсолютне значення.

# При підвищенні температури і одночасному зменшенні часу контакту вихід етилену підвищується як на пропущену, так і на перетворену сировину [4].

# **1.1.4. Отримання етилену піролізом пропан-бутанової суміші**

# Пропан-бутанова суміш (або зріджені вуглеводневі гази) – суміш скраплених під тиском легких вуглеводнів з температурою кипіння від - 50 до 0 0C.

# Пропан-бутанова суміш виробляється в основному з попутного нафтового газу. Попутний нафтовий газ (ПНГ) – суміш різних газоподібних вуглеводнів, розчинених у нафті; вони виділяються в процесі видобутку і перегонки (це так звані попутні гази, головним чином складаються з пропану і ізомерів бутану). До нафтових газів також відносять гази крекінгу нафти, що складаються з насичених (метану) і ненасичених (етилену) вуглеводнів.

#  Склад пропан-бутанової суміші може істотно відрізнятися, основні компоненти: пропан, н-бутан, ізобутан. Зазвичай, на промислових установках використовують пропан-бутанову суміш наступного складу:

# - пропан 72 - 78% об.;

# - бутан 9 - 11% об.;

# - ізобутан 10 - 14% об.;

# - решта (близько 3%) – різні інертні і неінертні домішки.

# Розрізняють термічний і каталітичний піроліз. Проведення процесу шляхом термічного піролізу вимагає високих температур – близько 800 0С і відрізняється невисоким ступенем перетворення сировини, низьким виходом етилену. Особливістю каталітичного піролізу є більш високий вихід цільового продукту і висока ступінь конверсії сировини. Проте використання каталізатора змушує відступити від оптимального температурного інтервалу ведення процесу. Це пов'язано з руйнуванням структури носія каталізатора під дією високих температур (структура більшості каталізаторів руйнується вже при 750 - 800 0С).

# Процес піролізу суміші можуть вести як з використанням водяної пари, так і без неї, оскільки використання пари має як переваги так і недоліки. З одного боку застосування водяної пари значно знижує процес коксоутворення. Особливо це важливо при каталітичному піролізі, так як використання пари знижує ступінь закоксовування каталізатора і як наслідок – необхідність у його регенерації. З іншого боку застосування водяної пари передбачає додаткові витрати на його генерацію, а також збільшує кількість продуктів які утворюються, що ускладнює процес розділення газу піролізу. Тому, з точки зору мінімізації собівартості кінцевого продукту, використання водяної пари – неоднозначне технологічне рішення, яке залежить від ряду інших параметрів процесу [4].

#

# **1.2 Огляд патентної літератури**

Таблиця 1.1. Патенти на тему «Піроліз прямогонного бензину аерозольним нанокаталізом»

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Країни, за якими проведено пошук** | **Індекси патент. класифікації** | **Вид використаних джерел інформації** | **Глибина пошуку** | **Найменування і коротка характеристика винаходів** |
| Україна | [B01J8/18](http://www.freepatent.ru/MPK/B/B01/B01J/B01J8/B01J818) [B82B1/00](http://www.freepatent.ru/MPK/B/B82/B82B/B82B1) | uipv.org - Укрпатент | 2004 -2009 | Патент Україна 64390 від 17.07.2007.Гликин М.А., Гликина И.М., Попова Л.В., Принь О.М.[Спосіб та реактор для здійснення газофазних хімічних процесів аерозольним нанокаталізом](http://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=12580) |
| Україна | C07C 11/00 | uipv.org - Укрпатент | 2004 - 2009 | Патент Україна 28306 від 10.12.2007.Кудрявцев С.О., Шукайло Б.М., Глікіна І.М., Глікін М.А., Архипов О.Г., Ліщенко Т.О., Івонін М.В., Ліпко Г.В.Реактор одержання етилену з віброзрідженим шаром інертних частинок та каталізатора |
|  |  |  |  |  |
| Продовження таблиці 1.1. Патенти на тему «Піроліз прямогонного бензину аерозольним нанокаталізом» |
| **Країни, за якими проведено пошук** | **Індекси патент. класифікації** | **Вид використаних джерел інформації** | **Глибина пошуку** | **Найменування і коротка характеристика винаходів** |
| РФ | [C10G9/16](http://www.freepatent.ru/MPK/C/C10/C10G/C10G9/C10G916)  [C10G9/18](http://www.freepatent.ru/MPK/C/C10/C10G/C10G9/C10G918)  [C10G9/36](http://www.freepatent.ru/MPK/C/C10/C10G/C10G9/C10G936)  [F28D7/10](http://www.freepatent.ru/MPK/F/F28/F28D/F28D7/F28D710) | Freepatent.ru - бібліотека патентів на винаходи | 1996-1999 | Патент РФ 2124039 від 27.12.1998.Бушуев В.А.Спосіб отримання нижчих олефінів, реактор для піролизу вуглеводнів і апарат для загартування газів піролізу. |
| РФ | [B01J23/02](http://www.freepatent.ru/MPK/B/B01/B01J/B01J23/B01J2302)  [B01J21/04](http://www.freepatent.ru/MPK/B/B01/B01J/B01J21/B01J2104)  [B01J21/10](http://www.freepatent.ru/MPK/B/B01/B01J/B01J21/B01J2110)  [B01J37/04](http://www.freepatent.ru/MPK/B/B01/B01J/B01J37/B01J3704)  [B01J37/34](http://www.freepatent.ru/MPK/B/B01/B01J/B01J37/B01J3734)  [C10G11/04](http://www.freepatent.ru/MPK/C/C10/C10G/C10G11/C10G1104) | Freepatent.ru - бібліотека патентів на винаходи | 2000-2005 | Патент РФ 2238142 від 20.10.2004. Ерофеев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Красовский В.В., Кузнецов Н.Н.Каталізатор для піролізу вуглеводневої сировини, спосіб його отримання і спосіб каталітичного піролізу вуглеводневої сировини в нижчі олефіни |
| РФ | [C10G11/08](http://www.freepatent.ru/MPK/C/C10/C10G/C10G11/C10G1108) | Freepatent.ru - бібліотека патентів на винаходи | 1994-1997 | Патент РФ 2073063 від 10.02.1997.Гимаев Р.Н., Цадкин М.А., Прочухан Ю.А., Кудашева Ф.Ч.Спосіб отримання газоподібних олефінів |

**2. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБРАНОГО НАПРЯМУ РОБОТИ**

Сьогодні отримання етилену здійснюється в основному в результаті термічного піролізу прямогонного бензину або широкої фракції легких вуглеводнів.

Але також можливо отримання етилену каталітичним піролізом. У промислових масштабах цей метод не реалізований, хоча його випробування в свій час проводилися не тільки на лабораторних установках, але і в промислових умовах. Перевагою його є можливість зниження температури піролізу за рахунок застосування каталізаторів. У результаті підвищується вибірковість (селективність) процесу, в порівнянні з термічним піролізом, вихід етилену і пропілену, скорочується утворення побічних продуктів, а також коксу. В даний час дослідники в різних країнах працюють у напрямку пошуку ефективного каталізатора і апаратурного оформлення процесу.

Перспективною є технологія AnC (AnC - aerosolnanocatalysis). На лабораторній установці використовується каталітична система AnC: складається з інертного матеріалу (скляних кульок) розмірами 1,0–1,2 мм та порошку каталітично активної речовини з початковими розмірами часток до 200 мкм. Обидва види часток знаходяться в організованому русі. Подібні умови забезпечують синтез наночасток різного розміру механічним впливом на початкові частинки каталізатору інертного матеріалу. На цей час вже проведений ряд досліджень різних каталізаторів (V2O5, цеоліти тощо) для процесу каталітичного піролізу аерозольним каталізом. Перспективним виявилося використання каталізатору Nexus-345p. Створювали каталізатор Nexus-345p для каталітичного крекінгу, але його також можна використовувати як каталізатор каталітичного піролізу, в умовах технології він здатний активувати процес. Саме цей каталізатор і використовуємо на лабораторній установці.

Використання даної технології дозволить:

* скоротити енерговитрати;
* зменшити металоємність обладнання;
* зменшити кількість каталізатору.

# **3. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА**

**3.1 Хімія процесу**

Парафінові вуглеводні.

При високій температурі насичені вуглеводні розкладаються на ненасичені і насичені, з меншим числом атомів вуглецю. Залежно від молекулярної ваги і температури змінюється місце розриву вуглецевого зв'язку в молекулі. При 500 - 600 °С розрив зв'язку відбувається поблизу середини молекули з утворенням осколків - насиченого і ненасиченого вуглеводнів з приблизно рівним числом вуглецю в молекулі, наприклад:

С5Н12 → С3Н8 + С2Н4

С6Н14 → С4Н10 + С2Н4

Зі зменшенням молекулярної ваги і зростанням температури (понад 700°С) розпад молекули відбувається ближче до її краю, при цьому утворюється легкий вуглеводень і важкий залишок молекули, який в свою чергу швидко розпадається, наприклад [5]:

С4Н10 → С2Н4 + С2Н6

С4Н10 → СН4 + С3Н6

Нафтенові вуглеводні.

Нафтенові вуглеводні (циклопентан і циклогексан) більш стійкі до дії температури, ніж нормальні пентан і гексан. Для піролізу циклопентана і циклогексану при температурі 750-800°С характерні реакції розриву кільця і дегідрогенізації [5].

С5Н10 → С2Н4 + С3Н6

С6Н12 → С2Н6 + С4Н6

Ароматичні вуглеводні.

Ароматичні вуглеводні утворюються в процесі піролізу, а також в невеликих кількостях присутні в сировині. Особливістю їх піролізу є велика легкість розриву зв'язку С-Н, ніж зв'язку С-С. Тому бензольні сполуки, як правило, не розпадаються на більш дрібні молекули, а отщепляется водень з конденсацією залишилися осколків в більші молекули. При наявності бічного ланцюга в молекулі бензолу легко протікає реакція деалкілірувания [5].

Піроліз этану, пропану, бутану.

При піролізі етану основною реакцією є реакція дегідрування:

С2Н6 → С2Н4 + Н2

має місце реакція утворення метану:

2С2Н6 → СН4 + С2Н4

Піроліз н-бутану характеризується наступними первинними реакціями:

1. С4Н10 → СН4 + С3Н6

2. С4Н10 → С2Н6 + С2Н4

3. С4Н10 → 2С2Н4 + Н2

4. С4Н10 → С4Н8 + Н2

Піроліз пропану в основному відбувається за такими реакціями [5]:

1. С3Н8 → С2Н4 + СН4

2. С3Н8 → С3Н6 + Н2

3. 2С3Н8 → С2Н4 + С2Н6 + СН4

Вторинні реакції

Основною реакцією процесу піролізу є реакція розкладання вуглеводнів на молекули з меншим числом атомів вуглецю. Але ці молекули не залишаються інертними - вони вступають в різноманітні реакції між собою і з початковими вуглеводнями, в тому числі: в реакції ущільнення (полімеризації, конденсації), в результаті яких з декількох молекул утворюється нова молекула більша, ніж молекула вихідного вуглеводню. Осколки молекул можуть також розпадатися далі, аж до розкладання на вуглець (нафтовий кокс) і водень.

Отже, в ході технологічного процесу піролізу здійснюється цілий ряд послідовних і паралельних реакцій [5].

Конденсація

2СН2= СН2 → CH2= CH - CH = CH2 + H2

Продуктом реакцій конденсації олефінів і дівініла зазвичай є ароматичні вуглеводні:

CH2= CH - CH = CH2 + CH2= CH2 → C6H6 + 2H2

Ароматичні вуглеводні, що виходять, також конденсуються.

В кінцевому підсумку ці реакції ведуть до утворення коксу [5].

Полімерізація.

2С2Н4 → С4Н8

Розпад олефінів.

С3Н6 → С2Н2 + СН4

Таким чином, щоб отримати найбільший вихід олефінів, необхідно зупинити процес до розвитку вторинних реакцій. Для цього пірогаз на виході з змійовика різко охолоджують до температури 350 - 470 °С.

**3.2 Фізичні та хімічні властивості речовин**

Сировиною в даному процесі є прямогоний бензин. Прямогоний бензин - безбарвна прозора рідина, яка має наступні фізичні та термічні властивості.

*Фізичні властивості:*

* щільність при 20 оС - 728 кг/м3;

*Термічні властивості:*

* Температура початку перегонки - 35 оС,
* 50% перегоняться при температурі - 120 оС,
* Температура кінця кипіння - 175 оС.

 Використовується в якості сировини піролізу виробництва ЕП-300. [6, 7]

Фізико-хімічні властивості етилену

Кінцевим продуктом даного процесу є етилен. Етилен (по ІЮПАК: етен) – органічна хімічна сполука, є найпростішим алкеном (олефіном), ізологом етану. Містить подвійний зв'язок і тому належить до ненасичених вуглеводнів. За нормальних умов – безбарвний горючий газ зі слабким запахом [8].

Хімічна формула етилену: С2Н4

Структурна формула:

*Фізичні властивості:*

Молярна маса 28,05 г/моль.

Щільність етилену 0,001178 г/см³.

*Термічні властивості:*

Температура плавлення -169,15 °C

Температура кипіння -103,71 °C

t спалаху -136,1 °С

t займання 540 °С

tКРИТ 9,2 °С

*Інші властивості:*

РКРИТ  5,042 МПа;

Тиск пари (кПа): 4110 (0 °С), 2200 (-25 °С), 151 (-100 °С);

ΔН0СГОР = – 1400 кДж/моль.

Етилен вибухонебезпечний, КПВ 3 - 34% (за об'ємом). Розчинність етилену. Частково розчинний у воді (25,6 мл в 100 мл води при 0°C), в етанолі (359 мл в тих же умовах). Добре розчиняється в діетиловому ефірі і вуглеводнях.

Етилен – хімічно активна речовина. Так як в молекулі між атомами вуглецю є подвійний зв'язок, то один з них, менш міцний, легко розривається, і за місцем розриву зв'язку відбувається приєднання, окислення, полімеризація молекул. За хімічними властивостями – типовий представник олефінів. Володіє високою реакційною здатністю (особливо в реакціях електрофільного приєднання) [8, 9].

* Гологенування:

CH2=CH2 + Br2 → CH2Br—CH2Br

Відбувається знебарвлення бромної води. Це якісна реакція на ненасичені з'єднання. При взаємодії з хлором утворюється дихлоретан, який при дегідрохлорувані перетворюється на вінілхлорид.

* Гідрування:

CH2=CH2 + H—H → CH3—CH3 (під дією Ni)

* Гідрогалогенування:

CH2=CH2 + HBr → CH3—CH2Br

* Гідратація:

CH2=CH2 + HOH → CH3CH2OH (під дією каталізатора)

Цю реакцію відкрив A.M. Бутлеров, і вона використовується для промислового отримання етилового спирту.

* Окислення. Етилен легко окислюється. Якщо етилен пропускати через розчин перманганату калію, то він знебарвиться. При окисленні киснем або повітрям у присутності оксиду Ag при 220 - 280 0С утворюється окис етилену (етиленоксид) C2H4O. При рідкофазному окислені киснем у водних розчинах PdCl2 і СіСl2 при 130 0С і 0,3 МПа утворюється ацетальдегід. У тих же умовах у присутності СН3СООН утворюється вінілацетат [9, 10].
* Горіння:

C2H4 + 3O2 → 2CO2 + 2H2O

* Полімеризація (отримання поліетилену):

n CH2=CH2 → (-CH2-CH2-)n

Етилен – алкілуючі агент, широко використовується для алкілування бензолу. Реакцію проводять в газовій фазі при 400 - 450 0С і тиску 1,4 МПа у присутності АlСl3 [28].

При взаємодії з SCl2 або S2Cl2 утворюється іприт S(CH2CH2Cl)2.

Етилен слугує для отримання наступних з'єднань:

* Поліетилен (1-е місце, до 60% всього обсягу);
* Окис етилену (2-е місце, 14-15% всього обсягу);
* Дихлоретан / вінілхлорид (3-е місце, 12% всього обсягу);
* Вінілацетат;
* Стирол;
* Оцтова кислота;
* Етилбензол;
* Етиленгліколь;
* Етиловий спирт.

Сополімеризацією етіленa з пропиленом на каталізаторах Циглера-Натта отримують етилен-пропіленові каучуки, що володіють підвищеною стійкістю до окислення і стирання. У промисловості отримують також сополімери етилену зі стиролом і вінілацетатом. Етилен – вихідна сполука для отримання олігомерів етилену, що є основою ряду синтетичних змащувальних масел.

Етилен володіє наркотичною дією. Клас небезпеки – четвертий. ГДК в атмосферному повітрі 3 мг/м3, в повітрі робочої зони 100 мг/м3.

У природі етилен практично не зустрічається. У незначних кількостях утворюється в тканинах рослин і тварин як проміжний продукт обміну речовин. Етилен є фітогормоном – уповільнює зростання, прискорює старіння клітин, дозрівання і опадання плодів рослин [9, 10].

Фізико-хімічні властивості використовуваних каталізаторів

В процесі використовується каталізатор Nexus-345p - цеолітний. Склад Al2O3 - 47%, SiO2 - 52,8%, Na2O - 0,2%.

Оксид алюмінію Al2O3 - бінарна сполука алюмінію і кисню. У природі поширений як основна складова частина глинозему. Безбарвні нерозчинні в воді кристали. Амфотерний оксид. Практично не розчинний у кислотах. Розчиняється в гарячих розчинах і розплавах лугів. Є напівпровідником n-типу, але не дивлячись на це, використовується в якості діелектрика в алюмінієвих електролітичних конденсаторах. Діелектрична проникність 9,5-10. Електрична міцність 10 кВ / мм [10].

Фізичні властивості:

Стан кристалічний ;

Молярна маса - 101,96 г/моль;

Щільність - 3,99 г/см³.

Термічні властивості:

Температура плавлення - 2044 °C;

Температура кипіння - 2980 °C;

Ентальпія утворення −1675,7 кДж/моль.

Діоксид кремнію SiO2 - оксид кремнію (IV). Безбарвні кристали з температурою плавлення + 1713 ... + 1728 ° C, що володіють високою твердістю і міцністю.

Діоксид кремнію - головний компонент майже всіх земних гірських порід, зокрема, кизельгура. З кремнезему і силікатів складається 87% маси літосфери. У крові і плазмі людини концентрація кремнезему становить 0,001% по масі [10].

Молярна маса: 60,08 г/моль

Температура плавлення: 1 600°C

Щільність: 2,65 г/см³

Температура кипіння: 2 230°C

Властивості

Відноситься до групи кислотних оксидів.

При нагріванні взаємодіє з основними оксидами і лугами.

Реагує з плавиковою кислотою.

SiO2 відноситься до групи стеклообразующих оксидів, тобто схильний до утворення переохолодженого розплаву - скла.

Один з кращих діелектриків (електричний струм не проводить, якщо не має домішок і не нагрівається).

Діоксид кремнію SiO2 - кислотний оксид, що не реагує з водою [10].

Оксид натрію - бінарна неорганічна речовина, що має формулу Na2O і відноситься до класу основних оксидів.

Оксид натрію являє собою безбарвні кристали кубічноїсингонії. Зберігати оксид натрію Na2O найкраще в безводному бензолі.

Оксид натрію застосовується, в основному, в якості реактиву для різних синтезів, для виготовлення гідроксиду натрію та інших речовин [10].

Фізичні властивості

стан твердий

Молярна маса - 61,979 г / моль

Щільність - 2,27 (20 ° C)

термічні властивості

Температура плавлення +1132 ° C

Температура кипіння - 1950 ° C

Ентальпія утворення -416 кДж / моль

**3.3 Термодинаміка процесу**

Найважливішою термодинамічною характеристикою реакції є тепловий ефект ΔН.  Піроліз є сукупністю таких різних за тепловим ефектом реакцій, як ендотермічні – розщеплення і дегідрування, екзотермічні – полімеризація, а також ізомеризація, яка майже не має теплового ефекту.

Роблячи висновок про характер процесу з точки зору виділення або поглинання тепла, не слід забувати що, ці реакції мають різну питому вагу. Основною реакцією процесу піролізу є реакція дегідрування. Відомо, що реакції дегідрування протікають як сильно ендотермічні процеси (тобто протікають з поглинанням тепла).

Реакції проводили при стандартних умовах при Т = 298,15 К = 25 0С и Р = 1 атм = 101325 Па. У такому випадку, тепловий ефект є стандартним тепловим ефектом реакції або стандартною ентальпією реакції. Стандартна ентальпія утворення речовини позначається ΔHf. Індекс f означає formation (утворення). У літературі часто зустрічається інше позначення стандартної ентальпії – ΔH298.

Теплота (ентальпія) утворення – тепловий ефект утворення 1 молю даної речовини з простих речовин, темодинамічно стійких при стандартних умовах [11].

У термохімії стандартний тепловий ефект реакції розраховуєть за допомогою стандартних ентальпій утворення.

Тепловий ефект хімічної реакції розраховується за рівнянням (4,1):

ΔНреак = ∑ ΔН298 (прод) – ∑ ΔН298 (вих) (3.1)

де ∑ ΔН298 (прод) – сума теплот утворення продуктів;

∑ ΔН298 (вих) – сума теплот утворення вихідних речовин.

Зрозуміло, що розрахунок проводиться з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Значення теплот утворення речовин ΔН298 бралися з короткого довідника фізико-хімічних величин [12].

Таблиця 4.1 – Значення теплот утворення речовин

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Речовина | ΔН298 , кДж/моль | Речовина | ΔН298 , кДж/моль |
| Н2 | 0 | С6Н14 | -198,8 |
| СН4 | – 74,85 | С5Н10 | -105,09 |
| С2Н4 | 52,30 | С6Н12 | -123,1 |
| С2Н6 | – 84,67 | С4Н6 | 111,9 |
| С3Н8 | – 103,85 | С4Н8 | 1,17 |
| С3Н6 | 20,41 | - | - |
| С4Н10 | – 134,52 | - | - |
| С5Н12 | -179,3 | - | - |

Провівши розрахунки, були отримані значення теплових ефектів реакцій, що протікають:

С5Н12 → С3Н8 + С2Н4 ΔН298 = + 127,75 кДж/моль (1)

С6Н14 → С4Н10 + С2Н4 ΔН298 = + 184,33 кДж/моль (2)

С5Н10 → С2Н4 + С3Н6 ΔН298 = + 177,8 кДж/моль (3)

С6Н12 → С2Н6 + С4Н6 ΔН298 = + 150,33 кДж/моль (4)

С4Н10 → С2Н4 + С2Н6 ΔН298 = + 102,15 кДж/моль (5)

С4Н10 → СН4 + С3Н6 ΔН298 = + 80,08 кДж/моль (6)

С2Н6 → С2Н4 + Н2 ΔН298 = + 136,97 кДж/моль (7)

2С2Н6 → СН4 + С2Н4 ΔН298 = - 169,34 кДж/моль (8)

С4Н10 → С2Н6 + С2Н4 ΔН298 = + 93,78 кДж/моль (9)

С4Н10 → 2С2Н4 + Н2 ΔН298 = + 237,12 кДж/моль (10)

С4Н10 → С4Н8 + Н2 ΔН298 = + 135,69 кДж/моль (11)

С3Н8 → С2Н4 + СН4 ΔН298 = + 81,3 кДж/моль (12)

С3Н8 → С3Н6 + Н2  ΔН298 = + 124,26 кДж/моль (13)

Позитивний знак теплового ефекту реакції вказує на ендотермічність процесу – процес іде з поглинанням тепла.

**3.4. Можлива кінетика процесу в умовах АnCVB**

Хімічні реакції в системі AnCVB протікають у зовнішньодифузійній області (якщо хімічна реакція протікає швидше). Швидкість реакції у такому випадку визначається переносом реагентів до поверхні, яка витає у вигляді часток аерозолю. Концентрація реагуючих речовин у поверхні частки в цьому випадку близька до рівноважної. Аерозоль твердих часток створює в об’ємі реактору квазіструктуру каталізатору, концентрація якого має важливе значення для кінетики. Режим руху реагентів у реакторі наближується до ідеального змішування. Швидкість реакції у каталітичній системі AnCVB визначається поверхнею та активністю додаткового каталізатору. Без нього весь каталізатор сорбується на носії, тому швидкість реакції буде суттєво нижчою, ніж у присутності оптимальної кількості каталізатору [13,14].

Швидкість реакції у віброреакторі розраховується послідовно за рядом формул виходячи з традиційного вигляду [15]:

Wреч = k · Cсиров = kо · Cсиров е-E/RT (кг/с), (3.2)

де Cсиров – кількість сировини, яка знаходиться в реакторі, кг;

 k – константа швидкості утворення певної речовини у віброреакторі, с-1;

 k0 – передекспоненційний множник

Більш деталізована формула, яка враховує вплив параметрів вібрації [15]:

 WВ-ВА = k · Cсиров. · kв (кг/с) = kо · kв · Cсиров. е-E/RT (3.3)

де kв – параметри вібрації: частота(f), амплітуда(h) та ін.

 к – константа вібрації;

 n і m –показники ступені.

 kв = к · fn · hm та ін. (3.4)

Кожен з параметрів вібрації досліджується окремо шляхом варіювання його при незмінності всіх інших умов. Тобто використовується принцип, закладений у дослідження впливу температури та вирахування енергії активації [16]. Це збільшує об’єм експериментальних робіт, однак зростає й кількість факторів управління промисловим процесом та можливої оптимізації.

Кількість сировини, що знаходиться в реакторі визначають за формулою [17]:

Cсиров = Gсиров · τ,[кг] (3.5)

де Gсиров – витрата сировини, (кг/с);

 τ – час перебування сировини в реакційній зоні, с.

Швидкість реакції утворення речовини можна визначити експериментально за формулами [17]:

Gреч = (mреч/t), (кг/с) (3.6)

Wреч= k · Gреч (3.7)

де mреч – маса речовини, яка утворилася за час експерименту, кг;

 t – час експерименту, с.

Таким чином, визначивши експериментально швидкість утворення речовини, знаючи концентрацію сировини в реакторі можна визначити константу швидкості kв утворення продуктів піролізу. (Тут також використовується закладене раніше положення застосування в розрахунках k, а не k0). Це дозволить розрахувати час перебування сировини в передбачуваному промисловому реакторі витіснення при заданому або прийнятому ступені перетворення сировини в цільовий продукт [18]. Величина τ є основним параметром для оцінки габаритів можливого реактора AnCVB і порівняння його із промисловими зразками [17].

**4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

**4.1. Мета експерименту**

# Метою дослідження є пошук оптимальних умов процесу для каталітичного піролізу прямогоного бензину з використанням каталізаторі Nexus-345p за технологією AnC – aerosol nanocatalysis.

# Завдання дослідження:

# - визначити, за якої температури найбільша ступінь перетворення прямогоного бензину в газові продукти з використанням каталізатору Nexus-345p;

# Завдання експериментальної частини дослідження:

# - освоєння техніку експерименту;

# - освоєння методу підготовки сировини;

# - освоєння техніки приготування каталізатора;

# - освоєння техніки аналітичного контролю;

# - визначити вплив зміни температури на селективність по відношенню до конкретних світлих нафтопродуктів;

# - визначити, чи є цей процес з каталізатором Nexus-345p економічно вигіднім у порівнянні з існуючим.

# **4.2. Схема лабораторної установки**

# На рис. 4.1 представлена принципова схема лабораторної установки для дослідження процесу піролізу прямогонного бензину.

# Прямогонний бензин шприцевим дозатором (1) подається в реактор (5), який знаходиться в термічній шафі (2), та обігрівається пічкою (13). У реакторі протікають реакції піролізу. Температура в зоні реакції підтримується за допомогою термопари (11), та регулятору температури (12) Для того, щоб каталізатор не уносився з продуктами реакції передбачений металовоїлочний


# Рис. 4.1. Лабораторна установка аерозольного каталізу з віброзрідженим шаром каталітичної системи для дослідження процесу піролізу вуглеводнів

# 1 - шприцевий дозатор; 2 - термічна шафа; 3 – кишеня для термопари; 4 – вібропристрій; 5 – реактор; 6 – металовоїлочний фільтр; 7 – холодильник; 8 – збірник конденсату; 9 - точка відбору газових проб на аналіз; 10 – приймач газової фази; 11 - термопара; 12 - регулятор температури; 13 – пічка, 14 – ємність з водою. А - сировина в реактор; Б – продукти реакції; В - охолоджуюча вода; Г – скидання газів в атмосферу.

# фільтр (6).

# Після ректору продукти реакції проходять холодильник (7), де охолоджуються водою, і поступають в збірник (8), гази, які утворюються в ході реакції, через ємність з водою (14), в якій вони барботують через шар води, збираються в приймачі газової фази (10).

# Особливість установок AnCVB – вібропристрій. За відсутності вібрації реактор AnCVB працює в режимі, близькому до ідеального витіснення. Потім при появі вібрації і збільшенні її частоти режим роботи реактора наближається до ідеального змішування, але з урахуванням специфічних особливостей AnCVB [16].

Перед початком експерименту в реактор була завантажена каталітична система. Об'єм реактора становив 100 см3.

Каталітична система в AnC складається з інертного матеріалу (скляних кульок) розмірами 1,0–1,2 мм та порошку каталізатора Nexus-345p (Al2O3 - 47%, SiO2 - 52,8%, Na2O - 0,2%) з початковими розмірами часток до 200 мкм.

Перед початком експерименту слід з вихідних матеріалів приготувати каталітичну систему. Специфічною особливістю AnC є адгезія каталізатора на поверхні інертного матеріалу. До того ж необхідно забезпечити максимальну сорбцію часток каталізатору в умовах вібрації реактору. Тому, до початку експерименту слід попередньо «запилити» каталізатором поверхню інертного матеріалу. Робота виконується наступним чином: для експерименту відбирається певна кількість інертного матеріалу (у лабораторних умовах це скляні кульки діаметром 1,0–1,2 мм), які займають приблизно 50% об’єму реактора. Інертний матеріал у кількості більше необхідного завантажується у скляну колбу. Туди ж вноситься навіска порошку каталізатору з точністю до 0,0001 г (зважується аналітичними вагами). Колба закривається пробкою та виконується її встряхування при кімнатній температурі протягом 10 - 15 хвилин. Частота коливань не нижче встановлюваної при роботі. Потім каталітична система вивантажується з колби та просіюється з метою відокремлення не сорбованого каталізатору.

Далі необхідно провести термозапилювання каталітичної системи. Інертний матеріал, запилений каталізатором, завантажують у реактор та при температурі процесу проводять запилення. Потім інертний матеріал вивантажується з реактору, просіюється. Вагу відокремленого каталізатору визначають на аналітичних вагах. Якщо маса каталізатора менше його початкової кількості, тоді знову береться навіска каталізатора, додається до скляних кульок та знов запилюється. Процес повторюється до тих пір, поки маса відсіяного після запилення каталізатора не буде дорівнювати масі каталізатора, який завантажили в реактор до останнього запилення.

Підготовлений таким чином матеріал завантажується в реактор, туди ж додається робоча наважка порошку каталізатора для утворення постійної його концентрації у реакційному об’ємі.

Дослідження проводили від 550 до 650°С. Для витіснення повітря з реактора, перед проведенням експерименту реактор продувався азотом.

Частота коливань реактора була взята 7 Гц, як найкраща за попередніми результатами досліджень.

При досягненні досліджуваної температури шприцевим дозатором починалася подача прямогонного бензину. Швидкість подачі сировини становила 80 мл/год (0,08 л/год).

Гази піролізу охолоджувалися в холодильнику водою та збиралися у збірнику конденсату.

Газову пробу відбирали для подальшого аналізу.