

4. Krichko A.A., Makariev S.V. To the question of obtaining fluid products from coal // Coal. — 1977. — № 2. — P. 44–47.
5. Chorkova N.N. Issues of chemical recycling of coal. Hydrogenisation // Coal. — 1992. — № 4. — P. 40–42.
6. Chikin A.A. Producing and using oil fuel of coal in SAR // Coal. — 1988. — № 12. — P. 50–52.
7. Derbyshire F., Davis A., Epstein M., Stausberry P. Temperature-staged catalytic coal liquefaction // Fuel. — 1986. — Vol. 65. — № 9. — P. 1233–1239.
8. Coal Liquefaction technology // Jap. Ind and Fechuol. Bull. — 1986. — Vol. 14. — № 1. — P. 9–14.
9. Bratchenko B.F. Coal energy. — M.: Bowels, 1981. — 48 p.
10. Semenov L.V. About synthetic fluid fuel production development // Coal. — 1981. — № 9. — P. 20–22.
11. Semenov L.V., Tarazanov I.G. Coal as a technical raw material // Coal. — 1989. — № 7. — P. 13–16.
12. Semenov L.V., Utenkova G.N. Perspectives of synthetic fuels of coal production in USA // Coal. — 1983. — № 2. — P. 56–58.
13. Belov A.V., Grebenuk I.V. Perspectives of the underground gasification coal gas chemical recycling with obtaining synthetic fluid fuel // Mining. — 2009. — № 3(85). — P. 36–38.
14. Osipov A.M., Chernishova M.I., Gvozd Y.F. Petrov coal deposit coal as a raw material for obtaining synthetical fluid fuel // Ukraine Coal. — 1989. — № 5. — P. 41.
15. Baikenov M.I., Ermagambetov B.T. et al. Optimisation of the coal deposit of Karazhira coal hydrogenisation in the synthesis-gas environment // Complex using of mineral raw material. — 1995. — № 4. — P. 81–84.
16. Semenov L.V. Economical aspects of rational utilization of coal resources and protection of environment: Survey. — M.: CNIE-coal, 1982. — 34 p.
17. Baidildina S.B. Evaluation of possibilities of the chemic-physical dispergation of Karagandy coal deposits // Complex utilization of mineral raw material. — 1989. — № 7. — P. 3–6.
18. Kalechits I.V., Aslanyan G.S. Synthetical fluid fuel of coal: look into the future // ЕКО. — 1985. — № 8. — P. 124–130.
19. Shakulikova G.K. To the analysis of alternative sources of obtaining fuel // Finances of Kazakhstan. — 2005. — № 6. — P. 72–77.
20. Ilyusha A.V. Main directions and peculiarities of coal-energy industry technological integrations // Coal. — 2002. — № 7. — P. 35–37.

УДК 662.754 547.26

## Возможное будущее старого процесса

### The possible future of the old process

Николаев А.И.<sup>1</sup>, Олувасегун Д.А.<sup>1</sup>, Филимонов А.С.<sup>1</sup>, Пешнев Б.В.<sup>1</sup>,  
Асилова Н.Ю.<sup>1</sup>, Татеева А.Б.<sup>2</sup>, Муратбекова А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Россия;  
<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: t.alma\_61@mail.ru)

Мақалада электрлі разрядтарда көмірсутектердің ыдырауы жайында қысқаша мәліметтер берілген. Авторлардың болжамы бойынша, осы процесті химиялық және мұнай-химиялық өндірістердің сұйық және газ тәрізді қалдықтарынан құнды өнімдер алу барысында қолданылу мүмкіндігі көрсетілген. Электрокрекинг газдарын бутендерді синтездеуде және көміртекті наноталшықтарды алу үшін қолдануға болады. Электрокрекинг газдарындағы ацетиленді көміртекті материалдарды пиротығыздау үшін және оның негізіндегі сибунит тәрізді көміртек-көміртекті композиттерді алу барысында пайдаланылады. Алынатын көміртек-көміртекті композиттердің қасиеттері синтезді жүргізу шарттарына байланысты болады.

This article is a brief review of investigations on hydrocarbon decomposition in electrical discharge. The authors' assumption about possible usage of this process in utilization of liquid and gaseous organic waste of chemical and petrochemical production for obtaining wide range of valuable products are suggested. Electrocracking gases can be used in buthens synthesis and for obtaining carbon nanofibres. The acetylene which is contented in electrocracking gas allows to use such gas in pyrocompaction of carbon materials and to obtain carbon-carbonic composites similar to sibunite. The properties of obtained carbon-carbonic composites depend on conditions of a certain stage of synthesis.

Процесс разложения углеводородов в электрической дуге известен давно и изучен достаточно подробно. Первые работы, выполненные в этом направлении Бертоло, датируются 1877 г. [1]. В 20–70 годах XX столетия исследования крекинга углеводородов в электрических разрядах проводились

практически во всех научных центрах мира. Такой интерес к процессу электрокрекинга был обусловлен тем, что основу промышленности нефтехимического синтеза составлял ацетилен, и непосредственный подвод тепла в реакционную зону при помощи электрической дуги позволял избежать технологических сложностей, связанных с теплопередачей через стенку или с применением промежуточного теплоносителя. При этом концентрация образующегося ацетилена была в 3÷5 раз выше, чем в газах окислительного пиролиза метана, а сам метод электрокрекинга был менее энергоемок и экологически безопаснее, чем «карбидный» способ получения ацетилена.

Исследования процесса были, преимущественно, связаны с:

- 1) выявлением влияния природы сырья, типа электрического разряда, также материала и формы электродов на состав и выход образующихся продуктов;
- 2) разработкой конструкций реакционных устройств;
- 3) разработкой схем подвода электропитания.

В 70–80 годах XX столетия рассматривались возможности утилизации отходов химических и нефтехимических производств разложением в электрической дуге.

Конструкции реакционных устройств, используемых при различных типах разрядов, а также схемы их возможного электропитания достаточно подробно рассмотрены в [2, 3]. Тем не менее, прежде чем перейти к возможным перспективам использования процесса электрокрекинга для переработки жидких органических отходов, представляется целесообразным дать краткий обзор результатов исследований по изучению влияния типа разряда и природы сырья на закономерности протекания процесса.

Среди типов разрядов, используемых для разложения углеводородов, наиболее часто рассматривались высоковольтный дуговой разряд (ВД), низковольтный дуговой (НД), низковольтный нестационарный разряд (НН), импульсные разряды (ИР) и низковольтные дуговые разряды с высоковольтным поджигом (НДВП).

Обобщая результаты этих исследований, можно отметить следующее:

1. При использовании высоковольтных дуговых разрядов образовывался газ, содержащий до 35÷40 % об. ацетилена, но процесс характеризовался большими энергозатратами (15,5÷16,0 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, из которых на его выделение приходилось ~1,5÷2,0 кВт·ч) [3–5]. В связи с тем, что для поддержания электрической дуги необходимо значительно меньшее напряжение, чем для пробоя диэлектрической фазы, такой тип разрядов приводил к большим непроизводительным затратам электроэнергии. Кроме того, отмечалась нестабильность процесса во времени — происходило замыкание электродов выделяющейся сажей.

2. Низковольтная стационарная дуга позволяла значительно снизить напряжение, но при этом сокращалось межэлектродное расстояние. Это приводило к тому, что образующийся ацетилен не успевал эвакуироваться из реакционной зоны и разлагался. Сажеобразование при этом увеличивалось, концентрация ацетилена снижалась до 15÷16 % об., а расход электроэнергии возрастал до 58 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [4–6].

3. Использование импульсных разрядов (как высоковольтных, так и низковольтных) решало вопросы эвакуации ацетилена и сажи из межэлектродного пространства и позволяло снизить удельные энергозатраты до 10÷12 кВт·ч. Концентрация ацетилена в газе при подобной организации процесса составляла 25÷30 % об. [7–9].

4. При применении низковольтных нестационарных разрядов образовывался газ, содержащий 28÷31 % об. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, а удельные энергозатраты составляли ~ 9,2 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [10]. Однако при таком типе разрядов резко возрастал износ электродов и промежуточных контактов, и, по мнению авторов [11], подобный метод применим только в исследовательских целях.

5. Минимальные энергозатраты (7,8÷8,3 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) достигались при комбинировании высоковольтной дуги (~ 15000 V), необходимой для пробоя межэлектродного расстояния, и низковольтной дуги (400÷450 V), обеспечивающей процесс крекинга [10–12].

Большое внимание уделялось форме и материалу электродов. Для интенсификации процесса удаления сажи из зоны разрядов их предлагалось делать полыми (по каналу подавалось сырье); цилиндрическими и дисковыми; неподвижными и вращающимися; расположенными соосно и нет [13].

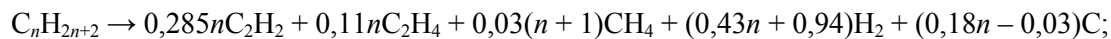
В процессе этих исследований было установлено, что диаметр электродов, а также природа материала, из которого они изготовлены, влияют на выход газа и удельные затраты электроэнергии [14].

Во многих работах отмечались эрозия электродов или образование на них углеродных отложений, приводящих к срастанию электродов. И в одном, и в другом случае возникала необходимость их

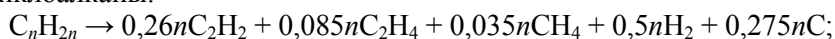
замены. Это обуславливало проведение исследований по предотвращению этих нежелательных явлений. В этом отношении представляет интерес работа [2], в которой показано, что при использовании графитовых электродов можно подобрать условия проведения процесса, при которых эрозия электродов будет компенсироваться образующимися на них углеродными отложениями.

В качестве сырья для электрокрекинга рассматривались алканы, алкены, нафтены, арены. В [3], на основе анализа данных о влиянии природы сырья на состав образующегося газа и выход сажи, предложены следующие формулы, позволяющие рассчитать эти показатели:

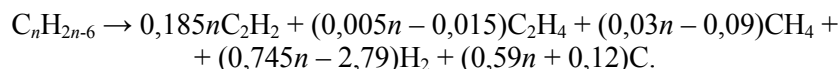
– *n*-алканы:



– алкены и циклоалканы:



– арены:



Исследования проводились не только на индивидуальных углеводородах. Показано [3, 7, 8, 14], что электрокрекингу можно подвергать нефть (также и обводненную [16]), ее фракции, жидкие продукты переработки твердых горючих ископаемых, тяжелые остатки нефтепереработки, а также гетероатомные соединения [3, 15]. Возможность разложения в электрической дуге гетероатомных соединений особенно важна, так как позволяла существенно расширить сырьевую базу нефтехимического синтеза, решая при этом экологические проблемы.

Таким образом, к середине 80-х гг. XX столетия были созданы теоретические основы процесса разложения углеводородов в электрической дуге, подтвержденные успешной работой нескольких опытно-промышленных установок [15]. Однако в это время произошла переориентация нефтехимии с ацетилена на этилен, интерес к процессу электрокрекинга угас.

Одной из причин, препятствовавших промышленной реализации процесса, были высокие энергозатраты на его проведение. Развитие современных, мембранных технологий газоразделения позволяет существенно их понизить. Простые расчеты показывают, что при окислении  $1 \text{ м}^3$  водорода можно получить  $\sim 6$  кВт·час энергии, а если учесть, что объемное соотношение в газе электрокрекинга  $C_2H_2/H_2=1,5 \div 2,0$ , это может перекрыть затраты на разложение углеводородов в электрической дуге. При этом, если рассматривать процесс электрокрекинга как метод утилизации отходов, представляется возможным не только решать экологические задачи, но и получать ценные продукты. Например, в [14, 15] показано, что при утилизации электрокрекингом жидких органических отходов могут быть получены газ для сварки или консистентные смазки.

Как уже указывалось, основным продуктом электрокрекинга рассматривался ацетилен, потребности в количестве которого значительно снизились. Сажа или сажесодержащая паста, которые также образовывались при разложении углеводородов, были побочными, и их предлагалось использовать в качестве наполнителей РТИ или при приготовлении красок [15].

Авторы предлагают новый взгляд на возможные направления использования этих продуктов.

В последние годы отмечается увеличение спроса на олефины  $C_3-C_4$ . Одним из способов его удовлетворения является димеризация этилена. Несомненно, что газ электрокрекинга, основными компонентами которого являются ацетилен и водород, вполне может использоваться для синтеза бутенов, тем более, что научные основы этого процесса имеются [15]. Возможность получения углеводородов  $C_{4+}$  из газов электрокрекинга подтверждена предварительными исследованиями [15].

Другое направление использования газа электрокрекинга может быть связано с получением на его основе углеродных нановолокон (УНВ). Из углеводородов, в качестве сырья для их синтеза, наиболее часто рассматриваются метан, алканы  $C_2-C_6$ , этилен, пропилен, ацетилен, метилацетилен. Для предотвращения сажеобразования при термокаталитическом разложении этих углеводородов их подают в смеси с инертным газом (чаще всего водородом). Состав этих смесей аналогичен составу газа электрокрекинга, и возможность получения на его основе УНВ показана в [15].

Высокое содержание в газе электрокрекинга ацетилена позволяет использовать такой газ для пироуплотнения углеродных материалов и получения на их основе углерод-углеродных композитов, аналогичных сибуниту. Если же подвергать пироуплотнению УНВ, то возможно получить материалы со значительной большей сорбирующей способностью, чем у сибунита.

Не менее интересным продуктом является сажесодержащая паста, образующаяся в процессе электрокрекинга.

Ранее было принято считать, что при крекинге в электрических разрядах образуются только газообразные углеводороды и углерод. Поэтому пасту рассматривали как сажу, с адсорбированным на ее поверхности исходным, жидким сырьем.

Однако на примере *n*-октана показано, что, наряду с реакциями крекинга, в электрической дуге протекают процессы циклизации, ароматизации и уплотнения сырья. Эти процессы существенно влияют на характеристики разлагаемого сырья. В таблице приведены характеристики исходной дизельной фракции и фильтратов (смеси исходного сырья и образовавшихся жидких продуктов после отделения сажесодержащей пасты) в процессе электрокрекинга.

Т а б л и ц а

## Физико-химические характеристики сырья и жидких продуктов электрокрекинга

Показатель	Дизельная фракция	Фильтраты, при выходе газа, л/л сырья			
		34	68	100	133
Температура перегонки, °С:					
– начало кипения	148,3	152,6	158,0	165,8	172,1
– 10 % отгона	179,2	183,9	188,9	192,6	198,2
– 50 % отгона	231,3	235,5	240,4	247,4	254,4
– 90 % отгона	320,8	325,6	329,5	330,5	333,4
Показатель преломления, $n_d^{20}$	1,4667	1,4672	1,4678	1,4685	1,4691
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,8115	0,8150	0,8196	0,8233	0,8280

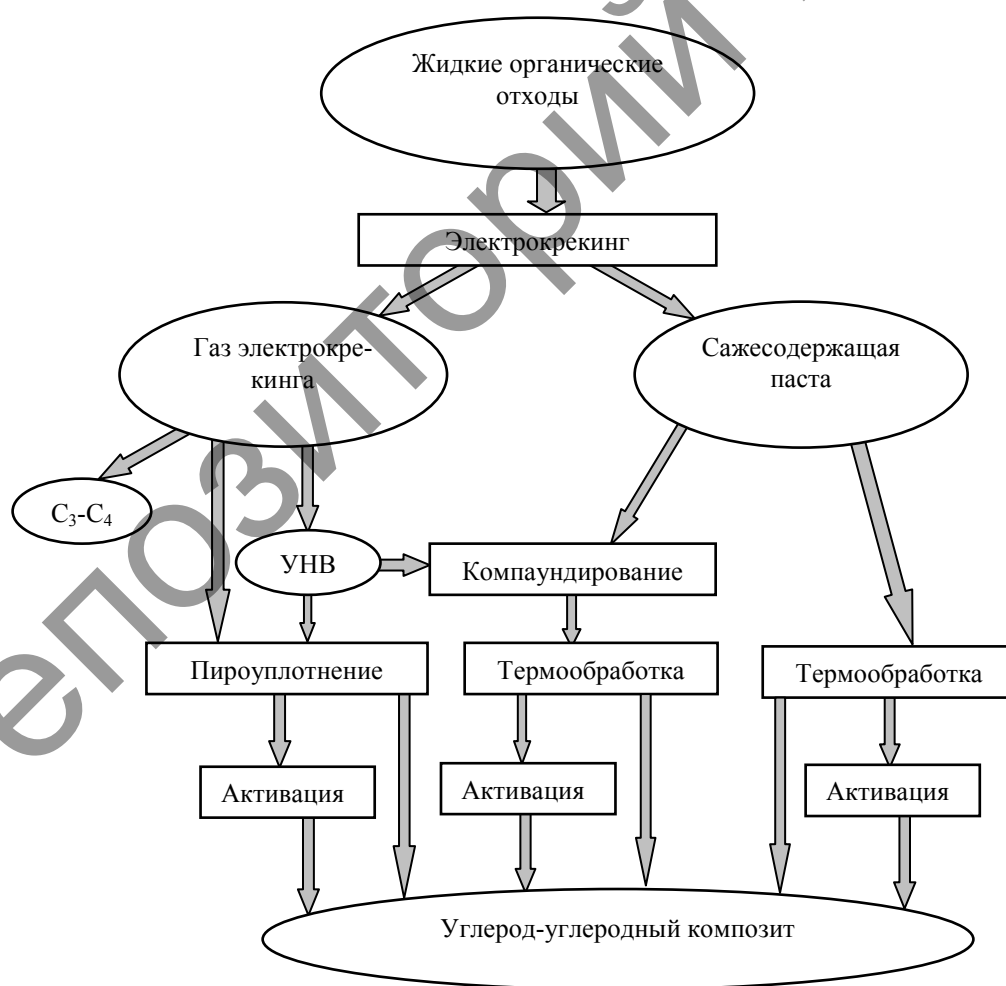


Рис. Блок-схема процесса утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга и последующим использованием продуктов

Образующиеся высокомолекулярные соединения адсорбируются на саже, образуя пасту, что подтверждено результатами масс-спектрометрии ее экстракта. Композиция высокомолекулярных ароматических соединений и сажи позволяет использовать ее для получения высокоэффективных сорбентов. Последовательной термообработкой и окислительной активацией такой композиции может быть получен углерод-углеродный материал с адсорбционной поверхностью до 800 м<sup>2</sup>/г. Обобщая изложенное выше, можно заключить, что имеются реальные предпосылки для утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга с получением ценных продуктов. Принципиальная схема использования продуктов электрокрекинга показана на рисунке.

На схеме обозначены только основные направления использования продуктов, образующихся при электрокрекинге. В нее можно также добавить получение на основе сажесодержащей пасты кокса; выделение из пасты адсорбированных высокомолекулярных соединений; пироуплотнение сажи (оставшейся после выделения высокомолекулярных соединений) газом электрокрекинга или ее компаундирование с пастой и последующую термообработку смеси и др.

Следует добавить, что свойства получаемых углерод-углеродных композитов будут зависеть от условий проведения той или иной стадии их синтеза.

### References

1. *Contardi A.* Acetylene from heavy hydrocarbons // *Giorn. Chim. ind. Applicata.* — 1925. — № 6. — P. 195–201.
2. *Popov S.N.* The acetylene obtaining from petroleum // *Petroleum.* — 1937. — № 12. — P. 18–19.
3. *Schmellenmeier H.* Umsetzungen von Erdol beziehungsweise seinen Fraktionen in elektrischen Entladungen // *Chemical technology.* — Vol. 15. — № 11. — P. 659–662.
4. *Fester D.A.* Versuche über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe in Lichtbogen // *Erdol und Kohle.* — 1957. — № 12. — P. 840–842.
5. *Schmidt A., Schmidt H., Hubald B.* Über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch elektrische Lichtbogen // *Erdol und Kohle.* — 1963. — № 6. — P. 693–697.
6. *Babcock J.A.* Design engineering of an arc acetylene plant // *Chem. Eng. Progr.* — 1975. — № 3. — P. 90–94.
7. *Magomedov R.N., Polushina O.V. et al.* Acetylene oligomerisation of electrocracking gas on nickel catalysts // XIII International scientific-technical conference «Scientific capacities chemical technology 2010». — Ivanovo, 2010. — P. 145–148.
8. *Li Q.H., Yan, G., Zhang, Z., Liu.* Effect of hydrocarbon precursor on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition // *Carbon.* — 2004. — Vol. 42. — P. 829–834.
9. *P. Chen, H.-B. Zhang et al.* Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO Catalyst // *Carbon.* — 1997. — Vol. 35. — P. 1495–1501.
10. *Fonseca A., Hernadi K. et al.* Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts // *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.* — 1998. — Vol. 67. — P. 11–22.
11. *Hafner J.H., Bronikowski M.J. et al.* Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles // *Chem. Phys. Lett.* — 1998. — Vol. 296. — P. 195–201.
12. *Hiraoka T., Kawakubo T. et al.* Selective synthesis of double-wall carbon nanotubes by CCVD of acetylene using zeolite supports // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 383. — P. 679–684.
13. *Liu B.S., Lyu S.C. et al.* Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-MgO catalyst // *Chem. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 383. — P. 104–109.
14. *Ismail Ali S., Peshnev B.V., Nicolaev A.I.* The obtaining carbonic nanofibre from electrocracking gas on ironoxygen catalysts // *SFCh.* — 2009. — № 1. — P. 42–45.
15. *Abu D.O., Nicolaev A.I., Peshnev B.V.* The obtaining carbon-carbonic composite materials from electrocracking paste of organic raw materials // Scientific capacities chemical technology 2010: XIII International scientific-technical conference. — Ivanovo, 2010. — P. 128–131.