

Окислительная конверсия гексана как модель селективной конверсии тяжелых компонентов углеводородных газов

В. С. Арутюнов,* М. Я. Быховский, М. Ю. Синева, В. Н. Корчак

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.
Факс: (495) 651 2191. E-mail: arutyunov@center.chph.ras.ru

Показана возможность селективной окислительной конверсии в большом избытке метана примеси гексана, выбранного в качестве типичного представителя тяжелых компонентов природных и попутных газов. В результате конверсии образуются более легкие углеводороды и кислородсодержащие соединения, имеющие высокие октановые числа. Это позволяет предложить селективную окислительную конверсию тяжелых углеводородных фракций как метод подготовки природных и попутных газов к использованию в газопоршневых энергоустановках.

Ключевые слова: окислительная конверсия, оксипиролиз, гексан, попутные газы.

Сжигание попутного газа в недопустимо больших объемах является одной из наиболее острых проблем отечественной нефтегазовой отрасли. По некоторым оценкам до 50–60 млрд м³, т.е. ~10% отечественной добычи природного газа, сжигается на факелах¹. Наиболее реальный способ утилизации попутных газов — применение их в производстве тепловой и электроэнергии для удовлетворения собственных нужд нефте- и газопромыслов и прилегающих регионов. Однако сырые природные и особенно попутные газы непригодны для прямого использования во многих типах современных энергоустановок, особенно на базе газопоршневых двигателей, из-за присутствия в них тяжелых фракций углеводородов C₆₊, имеющих низкие октановые числа (табл. 1). Наличие в газовой смеси даже незначительной, более 1–2 об.%, концентрации углеводородов C₆₊ вызывает детонацию в двигателе и не позволяет достигнуть его номинальной мощности. Кроме того, увеличивается образование нагара и износ частей двигателя, снижается ресурс его работы.

Таблица 1. Октановые числа нормальных алканов

Углеводород	Моторный метод	Исследовательский метод
Метан	110.0	107.5
Этан	108.0	107.1
Пропан	100.0	105.7
n-Бутан	91.0	93.6
n-Пентан	61.7	61.7
n-Гексан	26.0	24.8
n-Гептан	0.0	0.0
n-Октан	–17.0*	–19.0*
Бензины прямой гонки	41.0–56.0	43.0–58.0

* Расчет (см. лит.²).

Одним из эффективных способов решения этой проблемы может стать селективная окислительная конверсия в мягких условиях тяжелых компонентов смеси в более легкие и высокооктановые соединения. Подобный термоокислительный крекинг жидких углеводородов был предложен³ еще в 30-е годы XX в. с целью повышения октанового числа моторных топлив. В настоящее время интерес к процессам такого рода возрос прежде всего в связи с необходимостью повышения эффективности использования углеводородного сырья в нефтепереработке и нефтехимии. Недавно⁴ была показана возможность окислительной активации термкрекинга тяжелых углеводородов (гудрона): введение всего 1% кислорода в 2 раза увеличивает скорость отбора легких фракций.

В последнее время большое внимание привлекает окислительная конверсия (оксипиролиз, оксикрекинг) алканов C₃₊ как потенциальный метод получения низших олефинов (см., например, лит.^{5–10}). Этот процесс идет эффективно в присутствии катализаторов, аналогичных катализаторам окислительной конденсации метана (ОКМ), которая протекает через образование и последовательное превращение свободных радикалов¹¹. Это позволяет описывать процессы оксикрекинга в рамках подходов и гетерогенно-гомогенных кинетических схем того же типа, что были разработаны¹² для описания процесса ОКМ. Однако при определенных условиях превращение углеводородов при оксикрекинге достаточно эффективно протекает и в отсутствие катализатора⁷, и при этом достигается даже более высокая конверсия, чем в каталитическом реакторе⁶.

Цель данной работы — на примере гексана исследовать возможность применения оксикрекинга для селективной конверсии тяжелых фракций C₆₊ в природном и попутном газе в более легкие и высокооктановые соединения.

Экспериментальная часть

Процесс проводили при атмосферном давлении в кварцевых реакторах диаметром 3 и 6 мм. Длина нагреваемой зоны реактора составляла 100 мм. Реактор нагревали электрической печью сопротивления. Температуру контролировали регулятором «Минитерм 300». Исходную смесь газов (азот или метан с различным содержанием кислорода) насыщали гексаном до концентрации 6 об.% в барботере при температуре 0 °С и подавали в нагретый реактор. Расход газовой смеси изменяли в пределах 7–66 мл·мин⁻¹ (при нормальных условиях), что соответствовало изменению продолжительности ее пребывания в реакторе диаметром 6 мм в течение 7.1–0.75 с. В опытах с катализаторами использовали фракцию размером 0.2–0.5 мм. Загрузка катализатора составляла 50 мг, а занимаемый им объем реактора — 0.15 мл.

Гексан и получаемые при окискрекинге углеводороды анализировали на хроматографе «Кристалл-2000» с использованием капиллярной колонки с фазой ZB-1 и пламенно-ионизационного детектора. Разделение кислорода, азота, метана и оксида углерода проводили на колонке с молекулярными ситами 13X, а CO₂, этилена и этана — на колонке с носителем Porapak Q. В обоих случаях использовали детектор по теплопроводности. По данным хроматографического анализа минимальная начальная концентрация кислорода в наших экспериментах, определявшаяся его примесью в использовавшемся азоте, составляла 0.1–0.15%.

Исследована конверсия гексана как в пустом реакторе, так и в присутствии типичных катализаторов, используемых в трех процессах.

1. Окислительная конденсация метана (ОКМ) (катализатор — Nd(10%)/MgO). В этой реакции, протекающей при 700–900 °С, наиболее эффективны окисные катализаторы, способные разрывать связи С—Н в молекулах органических соединений в окислительной атмосфере с образованием поверхностных ОН-групп и свободных радикалов. Поскольку значение энергии и число связей С—Н в молекулах гексана и метана существенно различаются, можно предположить, что на катализаторе данного типа преимущественно активируются молекулы гексана. Кроме того, образование свободных радикалов должно приводить к иницированию газофазного процесса, в котором гексан также должен претерпевать преимущественное превращение.

2. Углекислотная конверсия метана (УКМ) (катализатор — NiO(6%)/α-Al₂O₃). Такие катализаторы, как правило, также активны в получении синтез-газа из метана и кислорода при температурах, близких к 800 °С. Можно ожидать, что в присутствии этого катализатора гексан будет реагировать при более низких температурах, чем метан.

3. Окислительное дегидрирование низших алканов (C₂–C₄) (катализатор — V(14.7%)+Sb(2.7%)+Cr(3.0%)/Al₂O₃). Для катализаторов этого процесса характерна способность активировать молекулы алканов, содержащих связи С—С, и проявлять весьма низкую активность в превращениях метана, поэтому можно также ожидать преимущественного превращения гексана в присутствии высоких концентраций метана.

Методики приготовления данных катализаторов и результаты исследования их физико-химических свойств и каталитической активности опубликованы ранее^{13–15}.

Обсуждение полученных результатов

Данные, приведенные в таблице 2 и на рисунке 1, показывают, что в присутствии катализаторов

Nd/MgO и NiO/Al₂O₃ конверсия гексана заметно увеличивается при повышении температуры и увеличении концентрации кислорода. Степени превращения гексана в присутствии этих катализаторов при прочих равных условиях близки. Присутствие кислорода в азоте снижает температуру начала реакции от 650 до 550 °С. Однако даже при 700 °С и в присутствии 2–4% кислорода превращается менее половины гексана. Кроме того, использование смесей с таким относительно большим содержанием кислорода приводит к окислению существенной части гексана до CO, CO₂ и воды. Так, при 700 °С выход CO₂ при содержании кислорода в исходной смеси 4 об.% достигает 7.5% (селективность 16%), а выход CO — 3–5% (селективность 7–10%). В отсутствие кислорода в смеси на стенках реактора наблюдались темные отложения, которые не образуются при наличии кислорода в исходном газе.

Катализатор окислительного дегидрирования испытывали при 650 °С и содержании кислорода в азоте 3.4%, конверсия гексана составила 44%. Однако при этом наблюдалось сильное зауглероживание катализатора и стенок реактора, поэтому все остальные эксперименты проводили в присутствии катализаторов ОКМ и УКМ.

Результаты были сопоставлены с данными, полученными в том же реакторе, но в отсутствие катализатора (см. рис. 1). В пустом реакторе конверсия гексана (см. рис. 1) начинается при значительно более

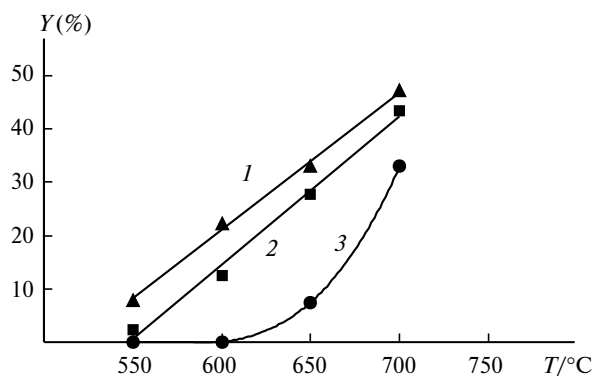


Рис. 1. Зависимость конверсии (Y) гексана от температуры в азоте от температуры в присутствии катализаторов ОКМ (N₂/O₂ = 96.0/4.0) и УКМ 2 (N₂/O₂ = 96.7/3.3) и в пустом реакторе (3) (N₂/O₂ = 96.6/3.4); диаметр реактора 3 мм, расход смеси 7 мл·мин⁻¹.

Таблица 2. Зависимость каталитической конверсии (Y) гексана от температуры при различной (0–4%) концентрации кислорода в исходной смеси (диаметр реактора — 3 мм, расход газов 7 мл·мин⁻¹)

T/°C	Катализатор ОКМ			Катализатор УКМ*	
	0.0	2.3	4.0	1.2	3.3
550	0.0	1.2	7.9	0.0	2.3
600	0.0	16.2	22.2	9.6	12.5
650	14.3	22.6	33.1	22.0	27.8
700	27.6	43.1	47.2	27.1	43.5

* При концентрации кислорода 0% Y = 0.

высокой температуре, чем в присутствии катализаторов, но затем резко возрастает и при 700 °С уже не сильно отличается от каталитической конверсии. При 730 °С конверсия гексана в пустом реакторе диаметром 3 мм значительно превосходит его конверсию в присутствии катализаторов. Увеличение диаметра реактора или уменьшение скорости газового потока, т.е. увеличение продолжительности пребывания смеси в реакторе, приводит к практически полной его конверсии (более 95%) (рис. 2).

По-видимому, температура 730 °С близка к оптимальной для данного процесса. Как видно из рисунков 2 и 3, в изученном диапазоне параметров (продолжительность пребывания и концентрация кислорода) при этой температуре и в азоте, и в метане достигается практически полная конверсия гексана. Хотя в экспериментах с азотом концентрация кислорода была выше, в этом диапазоне отношений C_6H_{14}/O_2 влияние концентрации кислорода на конверсию гексана уже мало (см. рис. 2). Можно предположить, что конверсия гексана в этих газах протекает практически одинаково (см. рис. 3).

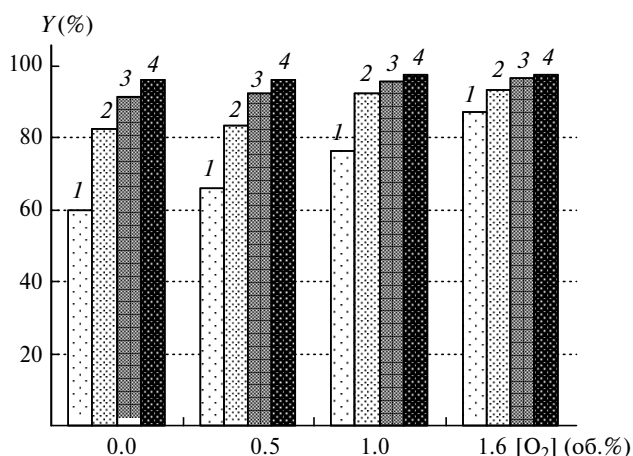


Рис. 2. Зависимость конверсии (Y) гексана в метане в пустом реакторе диаметром 6 мм при 730 °С от содержания кислорода при различной продолжительности пребывания реагентов: 0.75 (1), 1.66 (2), 3.31 (3) и 7.10 с (4).

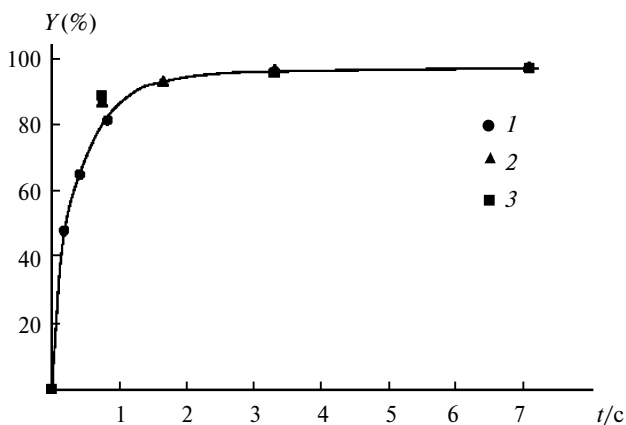


Рис. 3. Зависимость конверсии (Y) гексана при 730 °С от продолжительности пребывания реагентов в пустом реакторе в смеси с азотом при $[O_2] = 3.4\%$ и диаметре реактора 3 (1) и 6 мм (2), а также в смеси с метаном при $[O_2] = 1.6\%$ и диаметре реактора 6 мм (3).

Таблица 3. Зависимость выхода продуктов оксипиролиза гексана в пустом реакторе от расхода смеси метан—воздух (730 °С, диаметр реактора 6 мм)

Расход смеси /мл·мин ⁻¹	Выход продукта (%)		
	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Концентрация кислорода 1.6%			
7	2.9	33.0	1.8
15	3.1	38.0	2.2
30	1.2	35.0	3.0
66	0.9	35.0	2.2
Концентрация кислорода 1.0%			
7	3.5	43.0	2.6
15	2.0	43.7	3.0
30	1.1	41.5	3.0
66	Следы	33.7	2.3
Концентрация кислорода 0.5%			
7	Следы	38.5	2.0
15	Следы	38.3	3.1
30	Следы	39.3	2.0
66	Следы	30.0	2.7
Концентрация кислорода 0%			
7	—	41.2	3.6
15	—	39.3	1.8
30	—	35.8	2.0
66	—	26.3	2.0

Суммарный выход всех идентифицированных продуктов конверсии (углеводородов C_1 — C_2 , CO, CO_2) не превышал 60—63%. Кроме того, образуется водород, выход которого количественно не определяли. Остальные продукты, представляющие собой предельные и непредельные углеводороды, а также кислородсодержащие органические соединения, наблюдали в виде нескольких плохо разделенных хроматографических пиков на хроматограмме, полученной с использованием капиллярной колонки с фазой ZB-1. Эксперименты показали, что основными продуктами конверсии гексана в пустом реакторе являются этилен, метан, этан и монооксид углерода (табл. 3).

Зависимость выхода метана при крекинге гексана в пустом реакторе от расхода смеси азот—воздух (730 °С, диаметр реактора 6 мм, без подачи кислорода) приведена ниже.

Расход газа /мл·мин ⁻¹	Выход метана (%)
7	14.8
15	13.4
30	8.0
66	6.9

Выход продуктов крекинга зависит от состава смеси и продолжительности ее пребывания в реакторе. При изменении концентрации кислорода от 0 до 1.6 об.% и продолжительности пребывания в реакторе от 0.75 до 7.1 с выход продуктов изменяется в следующих интервалах: метан, 7—15%; этан, 1.8—3.6%; этилен, 26—44%. Образуется монооксида углерода без подачи кислорода не наблюдается, а в присутствии 1.6 об.% кислорода его выход при максимальной продолжительности пребывания превышает 3%. Диоксид углерода отсутствует в продуктах конверсии гексана

в пустом реакторе, но в присутствии катализаторов при высокой (2—4 об.%) концентрации кислорода его выход при 700 °С достигал 7.5%.

По приведенным выше данным в отсутствие кислорода реакции крекинга с образованием углеводородов C_1 — C_2 протекают медленнее. Кроме того, без подачи кислорода в реакционную смесь на стенках реактора наблюдается отложение смолистых веществ и сажи. При концентрации кислорода 0.5 об.% отложения на стенках резко уменьшаются, а при концентрации 1.0—1.6 об.% практически отсутствуют. Добавление вместо кислорода в поток азота или метана паров воды ($0.5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) показывает, что вода малоэффективна для предотвращения образования смолистых веществ и наличие кислорода в небольших концентрациях необходимо.

Имеющиеся работы по окислительному крекингу гексана в основном направлены на получение низших олефинов^{8–10}. Для обеспечения автотермического режима и достижения высокого выхода целевых продуктов процесс обычно проводят при отношении $C_6H_{14}/O_2 = 0.7$ — 0.8 , т.е. при более высокой концентрации кислорода, чем в настоящем исследовании. Однако полученные при этом закономерности хорошо коррелируют с результатами данной работы по изучению окислительной активации пиролиза небольших примесей гексана в метане.

1. Присутствие даже небольшой концентрации кислорода ускоряет конверсию гексана (или снижает температуру процесса). В обоих случаях при продолжительности пребывания 1—2 с и температуре 730—750 °С достигается конверсия более 90%.

2. Увеличение концентрации кислорода увеличивает конверсию гексана и селективность образования СО, что особенно заметно при небольшой продолжительности пребывания в реакторе (см. рис. 2).

3. В обоих случаях при достаточно высокой температуре газофазная конверсия протекает практически так же эффективно, как и каталитическая.

4. Присутствие кислорода даже в небольшой концентрации практически полностью предотвращает сажеобразование.

Хотя при бескислородном газофазном пиролизе гексана скорость превращения и состав продуктов (за исключением кислородсодержащих продуктов) близки к аналогичным параметрам оксипиролиза, этот процесс сопровождается образованием большого количества сажи¹⁶, которое практически полностью подавляется в присутствии кислорода. Как и в отсутствие кислорода, основными продуктами окислительного пиролиза являются более легкие олефины и алканы; в продуктах также появляется монооксид углерода. Все эти соединения имеют высокую стойкость к детонации и, следовательно, высокие октановые числа. Они допустимы в качестве горючих газов для энергоустановок любого типа. В газофазной реакции образования диоксида углерода практически не наблюдается, но в присутствии катализатора при относительно высоких концентрациях кислорода его выход становится значительным.

Как показывают данные таблицы 3, с ростом концентрации кислорода при одной и той же продолжительности пребывания в реакторе выход этилена и этана практически не меняется, но заметно увеличивается выход СО. Такая же закономерность наблюдалась и при окислительном крекинге гексана¹⁰. Таким образом, в этих условиях при высокой скорости конверсии гексана превращения значительно более стабильных углеводородов C_2 практически не наблюдаются. Именно огромное различие в скорости превращения легких углеводородов с различным числом углеродных атомов делает возможным селективную очистку их сложных смесей от малых примесей высших углеводородов. При этом не наблюдается заметного разложения низших представителей рассматриваемого класса соединений. Поэтому гомогенный окислительный пиролиз (крекинг) небольших примесей тяжелых фракций углеводородов в природных и попутных газах может быть рекомендован как метод подготовки этих газов к использованию в энергоустановках, в частности, для повышения их октанового (метанового) числа.

Список литературы

1. C. D. Elvidge, K. E. Baugh, D. W. Pack, C. Milesi, *Oil Gas J.*, 2007, Nov. 12, 50.
2. В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов, *Моторные топлива. Антидетонационные свойства и воспламеняемость*, Техника, Москва, 2006, 192 с.
3. К. К. Дубовой, А. Б. Шейнман, *Окислительный крекинг*, ОНТИ НКТП СССР, Главная редакция горно-топливной литературы, Москва—Ленинград, 1936.
4. Р. Г. Галиев, А. И. Луганский, И. В. Мороз, А. Н. Ермаков, *Мир нефтепродуктов*, 2008, № 7, 16.
5. L. Leveles, Ph.D. Thesis, Universiteit Twente, Enschede, The Netherlands, 2002.
6. L. Leveles, K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, *J. Catal.*, 2003, **218**, 296.
7. L. K. Huynh, A. al Shoaibi, H.-H. Carstensen, A. M. Dean, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2009, **54**, 56.
8. X. Liu, W. Li, H. Zhu, Q. Ge, Y. Chen, H. Xu, *Catal. Lett.*, 2004, **94**, 31.
9. X. Liu, W. Li, H. Xu, Y. Chen, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, **81**, 203.
10. C. Boyadjian, L. Lefferts, K. Seshan, *Appl. Catal. A: General*, 2010, **372**, 167.
11. В. С. Арутюнов, О. В. Крылов, *Окислительные превращения метана*, Наука, Москва, 1998, 361 с.
12. E. V. Kondratenko, M. Yu. Sinev, *Appl. Catal. A: General*, 2007, **325**, 353.
13. М. Ю. Синева, Ю. П. Тюленин, Б. В. Розентуллер, *Кинетика и катализ*, 1992, **32**, 807 [*Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 1992, **32**].
14. В. Ю. Бычков, О. В. Крылов, В. Н. Корчак, *Кинетика и катализ*, 2002, **43**, 94 [*Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 1992, **43**].
15. V. P. Vislovskiy, V. Yu. Bychkov, M. Yu. Sinev, N. T. Shamilov, P. Ruiz, Z. Schay, *Catal. Today*, 2000, **61**, 325.
16. K. L. Randolph, A. M. Dean, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4245.

Поступила в редакцию 28 января 2010;
после доработки — 6 июля 2010