

Газофазный оксипиролиз легких алканов

В.С.Арутюнов, Р.Н.Магомедов

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (495)651–2191*

Систематизированы и проанализированы работы, представляющие быстро прогрессирующее в последние годы направление — газофазный окислительный пиролиз (окислительный крекинг, окислительное дегидрирование) легких алканов. Этот процесс привлекает внимание исследователей в связи с общим ростом интереса к кинетике гомогенно-гетерогенных процессов парциального окисления углеводородов и с перспективами создания новых технологических процессов на базе легкого углеводородного сырья.
Библиография — 87 ссылок.

Оглавление

I. Введение	790
II. Окислительный пиролиз метана	792
III. Окислительный пиролиз алканов $C_2 - C_4$	794
IV. Окислительный пиролиз алканов $C_5 - C_6$	813
V. Заключение	820

I. Введение

Пиролиз, крекинг и дегидрирование являются базовыми процессами нефтехимии. Однако высокая энергонапряженность технологических процессов на основе этих сильно эндотермических реакций, особенно при использовании легкого сырья (компонентов природных и попутных газов), стимулирует постоянный интерес исследователей к окислительной конверсии углеводородов.^{1–5} Неполное (парциальное) окисление углеводородного сырья является наиболее эффективным способом подвода энергии для проведения соответствующих технологических процессов. Окислительная конверсия легких алканов в базовые химические продукты имеет большой потенциал для технологического развития, и прогресс в этой области может радикально повлиять на современную нефтехимию. Однако продемонстрированные до настоящего времени преимущества подобных процессов еще недостаточны, чтобы убедить производителей отказаться от хорошо освоенных и надежных технологий в пользу новых процессов. Необходимы серьезные усилия для их дальнейшего изучения и совершенствования.

В.С.Арутюнов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией окисления углеводородов ИХФ РАН.
Телефон: (495)939–7287, e-mail: arutyunov@chph.ras.ru
Область научных интересов: кинетика газофазных реакций, окислительная конверсия углеводородов, кинетическое моделирование, экологические проблемы энергетики и транспорта.
Р.Н.Магомедов. Инженер той же лаборатории.
Телефон: (495)939–7287, e-mail: tetratonat@rambler.ru
Область научных интересов: фундаментальные проблемы химической технологии, окислительная конверсия углеводородов.

Дата поступления 5 сентября 2011 г.

В отличие от термического пиролиза при окислительном пиролизе предварительно нагретые углеводороды взаимодействуют с кислородом. При этом тепло, необходимое для повышения температуры реакционной смеси и осуществления реакций разложения углеводородов, по крайней мере частично, обеспечивается за счет экзотермических реакций окисления непосредственно в зоне реакции. Это позволяет снизить интенсивность теплообмена через поверхность реактора и, соответственно, связанные с этим теплопотери, а также сделать менее жесткими требования к конструкционным материалам реактора. Возможность достижения более высокой температуры реакционной смеси внутри реактора позволяет сократить продолжительность процесса и, следовательно, уменьшить размеры реактора либо увеличить конверсию исходного сырья.

Добавление к сырью даже небольшого количества кислорода заметно повышает производительность процесса пиролиза. Тепловыделение непосредственно в зоне реакции в результате частичного окисления углеводородов, сопровождаемое генерированием чрезвычайно активных радикалов $OH^\bullet$, резко увеличивает реакционную активность системы. Например, даже газы стабилизации конденсата, содержащие до 50% метана, могут быть подвергнуты 50%-ной конверсии всего за один проход через реактор.⁶ А подача достаточно большого количества кислорода дает возможность перейти к автотермическому режиму процесса.

Помимо очевидных преимуществ с подводом тепла к реагирующей системе, соответствующие окислительные процессы в ряде случаев позволяют обойти ограничения, накладываемые термодинамикой на состав продуктов. Например, при температурах $< 400^\circ C$ в относительно быстро устанавливаемом квазиравновесии между n -алканом и соответствующим моноалкеном, согласно константе равновесия этого процесса, квазиравновесная конверсия этана и пропана $< 1\%$, в то время как при оксидегидрировании при этой же температуре квазиравновесная конверсия алкана достигает

почти 100%.⁷ Окислительное дегидрирование позволяет также избежать многих проблем, связанных с образованием сажи. Исследование процессов окислительного дегидрирования стимулируется более быстрым (по сравнению с этиленом) ростом потребности в пропилене, выход которого при пиролизе и каталитическом крекинге углеводородного сырья незначителен. Поэтому разработка эффективных окислительных процессов получения базовых химических продуктов из этана и пропана, а тем более метана могла бы оказать кардинальное влияние на современную нефтегазохимию.

Окислительный пиролиз (оксипиролиз) алканов, в качестве частных случаев которого могут рассматриваться окислительный крекинг (окискрекинг) и окислительное дегидрирование (oxidative dehydrogenation, ODH), давно используется как промышленный метод получения таких крупнотоннажных продуктов, как ацетилен, сажа, синтез-газ и водород. В 60-х гг. прошлого века было выполнено большое число исследований по окислительному пиролизу легких бензинов с получением алкенов как альтернативе получившему широкое распространение термическому пиролизу. Однако серьезные недостатки процесса — более высокий расход сырья (дорогостоящей нефти) и необходимость разделения более сложной газовой смеси продуктов, включающей, помимо метана, углеводородов и водорода, оксиды углерода (CO, CO₂) и примеси, приносимые с кислородом, — делают этот процесс экономически менее эффективным по сравнению с термическим пиролизом.

Тем не менее интерес к окислительному дегидрированию как потенциальному методу получения алкенов растет по мере быстрого роста их мирового потребления и перехода к более «жестким» процессам из-за увеличения доли легкого сырья. Однако если каталитическое дегидрирование алканов широко используется для этой цели еще с 30-х гг. XX в., то полученные к настоящему времени результаты по окислительному дегидрированию пока еще недостаточно привлекательны для промышленной реализации.⁷

Константа равновесия дегидрирования алкана до соответствующего моноалкана быстро падает с уменьшением длины углеводородного скелета, а температура, необходимая для достижения определенной конверсии, соответственно, растет. Так, если для 40%-ной равновесной конверсии додекана необходимо его нагревание до 450°C, то достижение такой же равновесной конверсии в случае пропана требует уже его нагревания до 580°C, а этана — до 700°C (рис. 1). Однако при таких температурах быстро растет скорость побочных процессов, скорость образования сажи и дез-

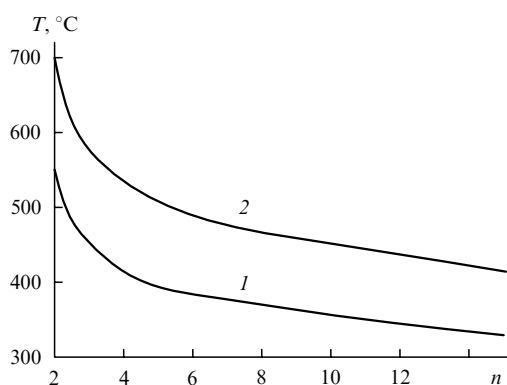


Рис. 1. Температура, необходимая для достижения 10 (1) и 40%-ной конверсии (2) алканов C_n (n = 2–15) по реакции n-алкан ⇌ моноалкен при p = 1 атм.⁷

активации катализатора.⁷ Поэтому одной из привлекательных сторон оксипиролиза (оксидегидрирования) является потенциальная возможность избежать хотя бы части этих проблем.

Интересную перспективу в области окислительного пиролиза и, в частности, окислительного дегидрирования открыли работы по использованию высокотемпературных процессов при кратковременном (~1–10 мс) контакте с катализатором. Последний может быть нанесен на монолитный (сотовый) носитель либо изготовлен в виде сеток или таблеток. В этих условиях на открытой платиной керамической пене при температуре ~1000°C достигалась конверсия этана до 70% при селективности по этилену до 65%. Механизм, к которому склоняется в настоящее время большинство исследователей, предполагает существенную роль гомогенных процессов, в то время как катализатору отводится в основном роль инициатора реакции и генератора тепла для ее протекания (см. раздел III.4). Несмотря на заманчивые перспективы такой организации процесса, пока остается нерешенным ряд вопросов, стоящих на пути его практической реализации и связанных с долговременной стабильностью катализатора, управлением температурным режимом и обеспечением безопасности процесса.

Подавляющее большинство опубликованных работ по оксипиролизу легких алканов проведено как каталитические исследования, хотя многие авторы, отмечая существенный вклад гомогенных процессов, особенно при высокой температуре, уделяли им значительное внимание. По мере перехода к легким алканам, входящим в состав углеводородных газов, повышение характерных температур оксипиролиза вынуждает рассматривать соответствующие гомогенно-гетерогенные процессы. А в ряде случаев газофазные процессы явно доминируют. Известные преимущества некаталитических процессов в отношении требований к подготовке сырья, аппаратного оформления, поставки и регенерации катализатора и стабильности процесса делают привлекательной перспективу перехода к газофазным процессам.

Главная задача настоящего обзора — систематизировать литературные данные последних лет о газофазных процессах оксипиролиза легких алканов C₁–C₆, входящих в состав природных и попутных газов. Разумеется, невозможно избежать сопоставления с соответствующими каталитическими процессами, тем более что гетерогенные процессы, безусловно, играют заметную роль в этих в общем случае гомогенно-гетерогенных реакциях. Однако наличие обстоятельных современных обзоров по каталитическому оксипиролизу и оксидегидрированию легких алканов (см., например,⁸) облегчает эту задачу и позволяет не углубляться в специфику каталитических процессов.

Отметим также некоторые другие близко прилегающие области, которые трудно отделить от рассматриваемой темы, но которые, тем не менее, мы старались не затрагивать в обзоре. Газофазный окислительный пиролиз легких алканов является частным случаем неполного (парциального) окисления углеводородов в среднетемпературной области (~300–1000°C), и его механизм тесно переплетается с механизмами процессов окислительной конденсации метана, парциального окисления алканов в оксигенаты и в синтез-газ. Однако в силу огромного массива литературы по этим процессам (см., например,⁵ и цитируемую там литературу) и их специфики они не затрагиваются в данном обзоре.

Формально к окислительному пиролизу можно отнести и процессы с использованием таких окислителей, как H₂O (паровая конверсия) и CO₂ (углекислотная конверсия). Согласно данным авторов работы⁷, использование CO₂ в качестве окислителя при дегидрировании этана обеспечивает

снижение температуры по сравнению с пиролизом и позволяет получить более высокие значения конверсии этана и селективности образования этилена по сравнению с другими методами его получения из этана. Однако реально этот сильно эндотермический процесс протекает только в присутствии катализатора, поэтому также не входит в тематику данного обзора.

Наконец, в обзоре почти не затронуты вопросы кинетического моделирования окискрекинга алканов. В последнее время опубликованы интересные работы, содержащие детальные кинетические модели окислительной конверсии алканов C_1-C_4 и более тяжелых фракций в среднетемпературной области.⁹⁻¹³ Но для верификации этих моделей и доведения их до уровня аналитического инструмента с достаточно высоким предсказательным потенциалом предстоит еще большая работа по согласованию результатов моделирования с имеющимся массивом надежно установленных экспериментальных данных, выявление которых и было основной целью обзора.

Поскольку получение алкенов не является основной темой данного обзора, мы предпочли, в отличие от большинства рассматриваемых работ, использовать не термин «окислительное дегидрирование», а более общий термин «окислительный пиролиз» (оксипиролиз), который, в отличие от термина «окислительный крекинг», применим ко всем легким алканам, включая метан. В то же время, с точки зрения механизма, все эти процессы можно рассматривать как частные случаи более общего процесса парциального окисления алканов в среднетемпературной области.⁵

II. Окислительный пиролиз метана

Специфика пиролиза¹⁴ и оксипиролиза метана по сравнению с аналогичными процессами конверсии других алканов очевидна. Но именно для этого наименее типичного и наиболее стабильного алкана особенно ярко проявляются главные преимущества оксипиролиза по сравнению с термическим пиролизом — возможность организации автотермического процесса за счет глубокой конверсии части углеводородного сырья и значительное понижение уровней энергии образующихся промежуточных продуктов относительно энергии исходных реагентов. Это хорошо видно на сравнительной диаграмме энергетических уровней термического и окислительного пиролиза метана на Pt-катализаторе (рис. 2). Отметим, что существенно снижается энергия активации разрыва не только первой, но и всех последующих связей C—H. И в каталитических, и в газофазных процессах присутствие кислорода позволяет значительно снизить энергию активации практически на всех стадиях конверсии исходных углеводородов.

Помимо процесса получения сажи (технического углерода), классический объект для сопоставления термического и окислительного пиролиза метана — производство ацетилена, для которого природный газ является в настоящее время основным сырьем.



Свободная энергия этой реакции становится отрицательной при температурах $> 1500 \text{ K}$, т.е. образование ацетилена делается термодинамически выгодным. С ростом температуры, в отличие от других углеводородов, свободная энергия образования ацетилена не возрастает, а снижается, вследствие чего термодинамическая устойчивость ацетилена при температурах $> 1100 \text{ K}$ выше, чем других углеводородов. Однако при еще более высоких температурах протекает

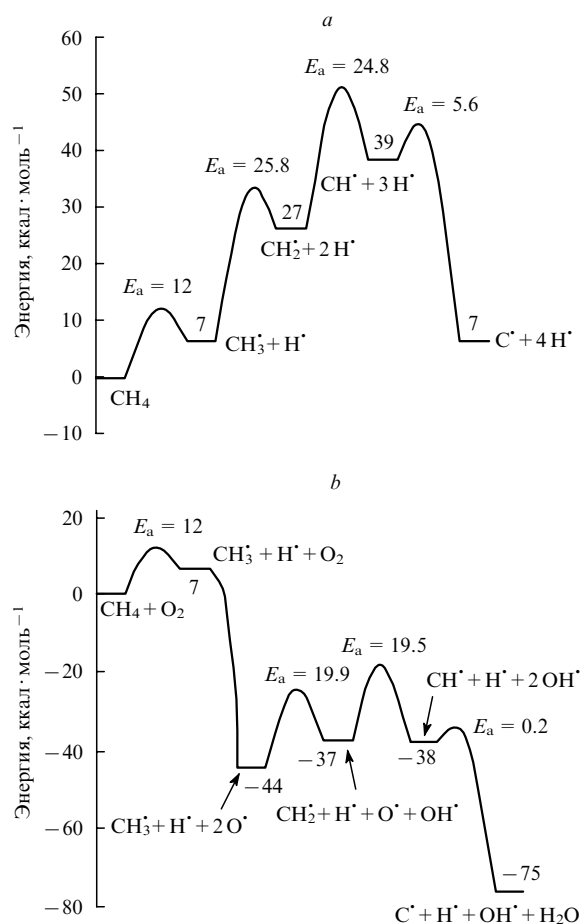


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней термического (а) и окислительного (б) пиролиза метана на Pt-катализаторе.¹⁵

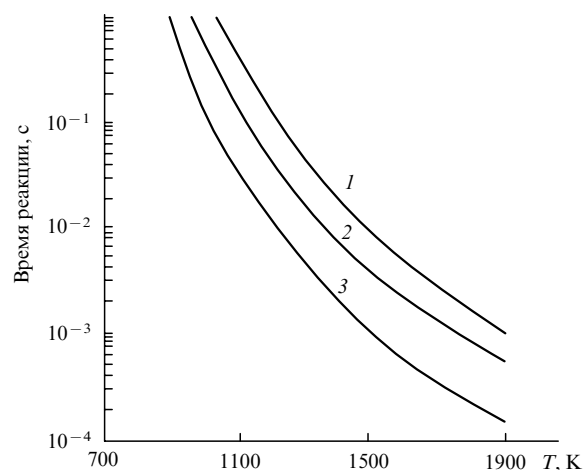
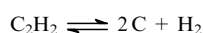


Рис. 3. Зависимости времени распада ацетилена от температуры при разных степенях превращения (ε) и начальных концентрациях ацетилена ($[\text{C}_2\text{H}_2]_0$).
 $\varepsilon = 10\%$, $[\text{C}_2\text{H}_2]_0 = 10 \text{ об.}\%$ (1), $\varepsilon = 10\%$, $[\text{C}_2\text{H}_2]_0 = 20 \text{ об.}\%$ (2),
 $\varepsilon = 3\%$, $[\text{C}_2\text{H}_2]_0 = 10 \text{ об.}\%$ (3).

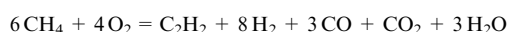
распад ацетилена на твердый углерод (сажу) и водород (рис. 3).



Поэтому процесс получения ацетилена ведут при очень малых временах контакта с быстрой закалкой продуктов. Это типичный пример промышленного использования неравновесной кинетики для получения высокого выхода промежуточного продукта пиролиза. Согласно опытным данным, понижение парциального давления метана путем его разбавления инертными разбавителями способствует увеличению выхода ацетилена.

Промышленные процессы получения ацетилена различаются способами подвода тепла и закалки продуктов. Помимо окислительного пиролиза (термоокислительного крекинга), используют пиролиз в реакторах регенеративного типа с неподвижной насадкой, попеременно нагреваемой продуктами сгорания и затем отдающей тепло реагентам; пиролиз в потоке газообразного теплоносителя (гомогенный пиролиз); пиролиз с передачей тепла через поверхность реактора (в трубчатых печах); электрокрекинг углеводородных газов и пиролиз в струе низкотемпературной плазмы. С точки зрения химического механизма, эти процессы можно разбить на три группы: термический пиролиз, окислительный пиролиз и электроразрядные процессы.

Основная идея окислительного пиролиза заключается в использовании экзотермической реакции окисления для обеспечения энергией эндотермической реакции пиролиза. Высокая температура в условиях окислительного пиролиза поддерживается за счет горения CH_4 , которое протекает в том же объеме, что и крекинг метана. При недостатке кислорода (частичное окисление при отношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 0.65$) и высокой температуре ($\sim 1500^\circ\text{C}$) процесс описывается брутто-реакцией



причем образование ацетилена начинается только в зоне, практически лишенной кислорода. Как и при парциальном окислении метана в синтез-газ, на первой стадии окислительного пиролиза метана происходит его быстрое окисление с полной конверсией подаваемого в недостатке кислорода и образованием продуктов глубокого окисления — диоксида углерода и воды. Образование остальных продуктов, в том числе ацетилена, происходит на второй стадии в бескислородных условиях термического пиролиза. Автотермичность процесса обеспечивается сочетанием экзотермической и эндотермической реакций, причем тепло выделяется непосредственно в том же реакторе, где оно и потребляется, что снимает проблему теплопередачи через стенки. Для предотвращения дальнейшего распада ацетилена на сажу и водород реакцию (пламя) охлаждают впрыском холодной воды (закалка).

На синтез ацетилена идет лишь 23–25% метана, а основная его часть расходуется на поддержание температуры примерно 1500°C , при которой неокислившаяся часть метана превращается в ацетилен и водород. Для достижения этой температуры требуется значительно меньше кислорода, чем для полного окисления: 0.6 м^3 кислорода на 1 м^3 метана. Вся реакция протекает в пламени, а в конечных продуктах реакции, кроме ацетилена и водорода, содержатся также оксиды углерода, вода, этан, гомологи ацетилена и сажа.

Конструкция реактора должна обеспечивать стабильность горения очень богатой (с большим содержанием углеводорода) смеси метана с кислородом, находящейся фактически на пределе воспламенения. Кроме того, большое значение имеет равномерное распределение выделяемого тепла по объему реактора, достигаемое тщательным перемешиванием реагентов при подаче. Таким образом, имеют место те же проблемы, что и при окислительной конверсии метана в синтез-газ, правда, в несколько отличном диапазоне

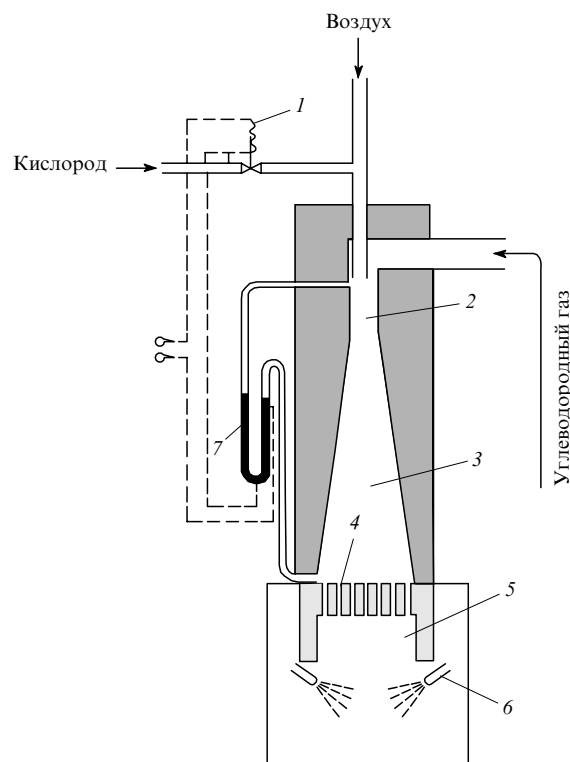


Рис. 4. Схема реактора компании BASF для получения ацетилена окислительным пиролизом.³

1 — клапан, регулирующий подачу кислорода; 2 — горловина; 3 — смешивательная камера; 4 — горелочная плита; 5 — реакционная камера; 6 — форсунки для впрыска закалочной жидкости; 7 — манометр.

условий. Типичная конструкция реактора приведена на рис. 4.

Углеводородный газ и кислород, предварительно нагретые до $\sim 600^\circ\text{C}$, отдельно поступают в смешивательную камеру, где происходит их полное смешение. Далее смесь через многоканальную горелочную плиту поступает в реакционную камеру, где за счет частичного сжигания метана происходит пиролиз его оставшейся части. Для безопасной работы реактора скорость движения метано-кислородной смеси должна быть значительно больше скорости распространения пламени ($\sim 100\text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$). Температура пиролиза достигает $1450\text{--}1500^\circ\text{C}$. Продолжительность реакции $0.003\text{--}0.01\text{ с}$. На выходе производится закалка впрыском воды. Газ окислительного пиролиза метана содержит до 14 об.% ацетилена, до 55 об.% водорода и до 28 об.% монооксида углерода, т.е. является одновременно источником синтез-газа.

На основе окислительного пиролиза метана разрабатываются и другие технологические процессы. Например, в масштабе пилотной установки реализован технологический процесс получения этилена и жидких углеводородов на основе гомогенного окислительного пиролиза метана до ацетилена и водорода (рис. 5).¹⁶ Окислительный пиролиз проводится при высокой температуре за счет сжигания части метана в кислороде. Полученные ацетилен и водород затем направляют на каталитическое гидрирование в этилен. Далее возможны два пути. Выделение этилена в качестве конечного продукта — процесс «газ в этилен» (GTE) — можно рассматривать как альтернативу окислительной конденсации метана. Второй путь — каталитическая олигомеризация полученного этилена в смесь жидких углеводородов,

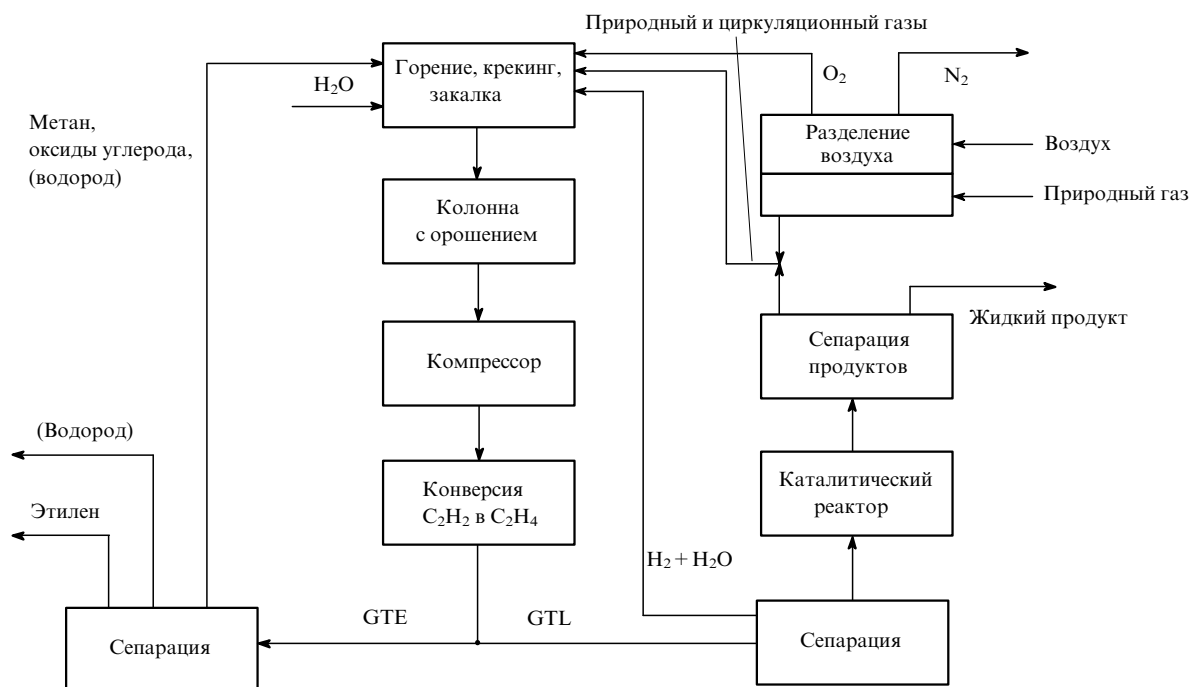
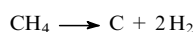


Рис. 5. Окислительный пиролиз метана на ацетилен и водород с последующим получением этилена (GTE) или жидких продуктов (GTL).¹⁶

соответствующих по свойствам авиационному бензину с октановым числом (ОЧ) 96, — альтернатива технологии «газ в жидкость» (GTL) на основе процесса Фишера–Тропша. Получаемая смесь содержит до 50% ароматических соединений, но концентрация бензола мала. Фактически, в этом процессе проблема низкого выхода этилена при пиролизе метана решена за счет введения дополнительной стадии каталитического гидрирования ацетилена.

Разрабатываются также процессы, в которых основным целевым продуктом пиролиза метана является водород, например процесс KCB&H (Kvaerner Carbon Black and Hydrogen) компании Kvaerner на основе реакции



Первое промышленное предприятие начало выпуск продукции в 1999 г. Для пиролиза применяется плазмотрон. Теоретический расход энергии составляет 1 квт·ч·м⁻³ водорода, но реальный расход вдвое выше.

Аналогичный процесс совместного производства водорода и технического углерода по такой же реакции, но уже на основе окислительного пиролиза метана, описан в работе¹⁷. На конверсию 1 моль CH₄ по этой слабо эндотермической реакции необходимо дополнительно 74,8 кДж, которые можно получить за счет полного сжигания всего лишь 0,084 моль метана.

III. Окислительный пиролиз алканов C₂–C₄

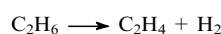
1. Работы начального периода

Промышленный пиролиз этана в этилен — сильно эндотермический процесс, который проводят в трубчатых печах при температуре до 1200 К, — модернизируется в направлении увеличения жесткости условий процесса, т.е. повышения температуры и снижения времени реакции, что способствует увеличению выхода этилена. В свою очередь, это требует

больших затрат энергии, эффективной передачи тепла через поверхность реактора и предъявляет серьезные требования к материалу змеевиков печи и скорости отложения кокса, ухудшающего теплообмен. Поэтому окислительное дегидрирование этана и других легких алканов с использованием тепла, выделяемого за счет частичного окисления исходного сырья, уже давно рассматривается как привлекательная альтернатива эндотермическому процессу термического пиролиза.

Первые работы в этой области были проведены еще в 40–50-х гг. XX в.^{18,19} Содержание кислорода в сырье довели до 34%, а селективность образования этилена достигала 80% при конверсии за один проход 50–60%. При автотермическом пиролизе в этилен газов стабилизации конденсата, содержащих этан, пропан и другие углеводороды,²⁰ в качестве окислителя использовали воздух при молярном отношении кислород:углеводород от 0,1 до 0,5. Среди продуктов окисления, помимо CO, CO₂ и H₂O (рис. 6), наблюдали также небольшое количество альдегидов и органических кислот. С увеличением отношения кислород:этан повышался выход CO при соответствующем снижении выхода CO₂ и H₂O.

Аналогичные зависимости получены и при окислительном пиролизе пропана. Видимо, при увеличении температуры с ростом отношения кислород:углеводород увеличивается вклад гомогенного парциального окисления, основным кислородсодержащим продуктом которого является CO. Таким образом, наиболее благоприятны для достижения высокой селективности образования этилена именно низкие отношения кислород:этан. В этих условиях выход оксидов углерода невелик, а большая часть тепла реакции получается за счет образования воды, компенсирующего эндотермический процесс пиролиза этана на этилен и водород:



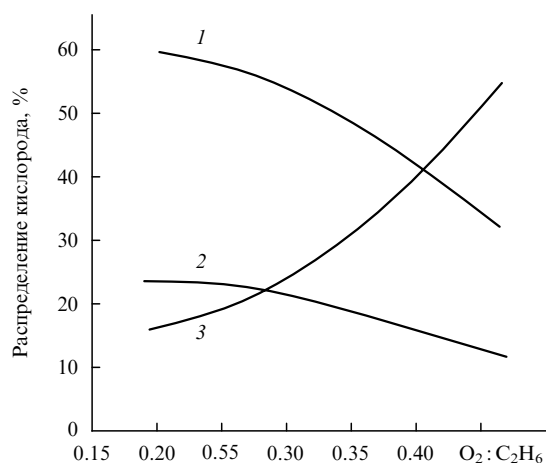


Рис. 6. Зависимости распределения кислорода между продуктами окислительного крекинга этана от отношения кислород : этан в подаваемом газе.²⁰
1 — H₂O, 2 — CO₂, 3 — CO.

Согласно этим двум реакциям, в отсутствие образования оксидов углерода максимальный выход этилена мог бы составить 3.448 молекулы на 1 молекулу O₂. На практике это далеко не так. Кроме того, для устойчивого протекания процесса окислительного пиролиза этана при любых отношениях кислород : этан необходимо подогревать входящие газы до температуры не ниже 565°C. Влияние давления на процесс хотя и заметно, но не критично. При пиролизе этана повышение давления приводит к повышению выхода метана относительно этилена, а при пиролизе пропана — к повышению выхода этана относительно этилена. Влияние на выход других компонентов минимально. Поэтому выбор давления должен определяться главным образом экономическими соображениями.

При достижении необходимой температуры процесс завершается за сотые доли секунды, поэтому сам реактор может быть достаточно компактным. Даже пятикратное увеличение времени пребывания в реакторе не оказывает

Таблица 1. Продукты автотермического пиролиза этана и пропана при разных конверсиях ($p = 1$ атм).²⁰

Продукты (за исключением H ₂ O)	Сырье (конверсия, %)				
	этан (52.6)	этан (81.9)	пропан (48.1)	пропан (79.5)	смесь 37% CH ₄ и 63% C ₂ H ₆ (78)
H ₂	15.8	19.8	8.8	9.6	18.3
CH ₄	2.7	5.9	11.6	17.3	19.0
C ₂ H ₂	0.05	0.3	0	0.3	Следы
C ₂ H ₄	19.6	21.3	12.5	18.0	16.7
C ₂ H ₆	22.1	6.6	0.8	1.1	5.3
C ₃ H ₆	} 0.7	} 0.6	6.6	5.1	0.3
C ₃ H ₈			24.3	7.2	0.1
C ₄	0.05	0.4	0.8	1.1	0.2
C ₆	0	0	0	0.10	0
CO	2.1	4.5	4.2	4.9	5.5
CO ₂	2.8	2.3	2.1	2.5	2.1
N ₂	34.1	38.3	28.3	32.8	32.5
Всего	100	100	100	100	100

заметного влияния на процесс. На пилотной установке была достигнута термическая эффективность > 80%, т.е. тепловые потери от окисления части этана после утилизации тепла отходящих продуктов для подогрева поступающих в реактор газов не превышали 20%.

В табл. 1 и на рис. 7 приведены концентрации продуктов автотермического пиролиза этана, а также пропана и метан-этановой смеси, полученные на пилотной установке.²⁰ В продуктах обнаружены также следовые количества формальдегида и ацетальдегида и в меньшем количестве органические кислоты, но их суммарное содержание < 0.1–0.2% от исходного углеводорода. Выход альдегидов возрастает с уменьшением конверсии углеводорода. Помимо большей гибкости и простоты аппаратного исполнения, автотермический

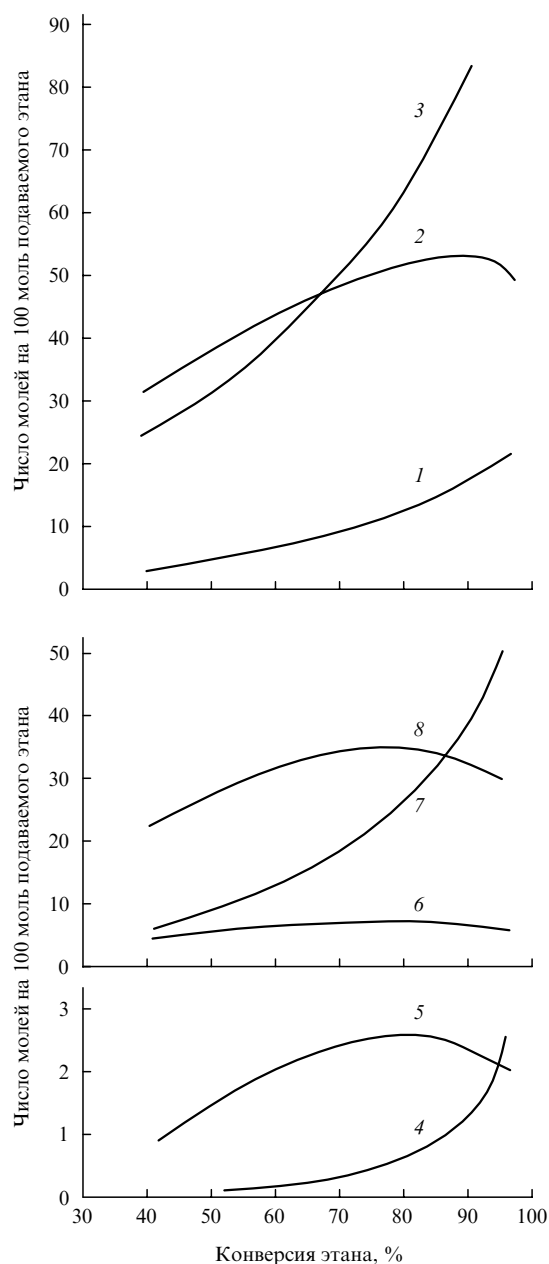


Рис. 7. Зависимости выхода продуктов автотермического крекинга от конверсии этана.²⁰
1 — CH₄, 2 — H₂, 3 — этилен, 4 — ацетилен, 5 — углеводороды C₃ и более тяжелые, 6 — CO₂, 7 — CO, 8 — H₂O.

пиролиз позволяет достигать более высокой конверсии этана за проход (до 96% по сравнению с 50–60% при термическом пиролизе) и использовать разбавленные смеси с содержанием этана не более 50%.

Авторы работы²¹ при парциальном окислении пропана в струевых условиях при атмосферном давлении, температуре от 350 до 475°C, молярном отношении кислород:пропан от 0.08 до 0.18 и времени реакции от 3.2 до 11.8 с, помимо алкенов, оксидов углерода и небольшого количества водорода, наблюдали в продуктах насыщенные углеводороды. Основным насыщенным углеводородом, помимо непрореагировавшего пропана, был метан. Кроме того, в продуктах присутствовали этан (соотношение метан:этан $\approx 10:1$), а также следы *n*-бутана и изобутана. Вода была основным конденсируемым продуктом, но присутствовали также метанол, альдегиды (в основном формальдегид) и пероксид водорода. С ростом температуры выход пропилена относительно выхода оксигенатов увеличивался.

Несмотря на конструктивную простоту и возможность перерабатывать газы с высоким содержанием метана и водорода, окислительный пиролиз пока не получил широкого распространения и занимает лишь небольшую долю в производстве этилена. На рис. 8 показана одна из возможных схем процесса. В период второй мировой войны по этой схеме в Германии работала небольшая установка (процесс Leuna Werke) производительностью 13 тыс. т в год.² Процесс проводили под вакуумом ($p = 410$ торр) при температуре 850–885°C. На 100 м³ этана в реактор подавали 30 м³ кислорода. Степень превращения за один проход составляла 60%. Пирогаз содержал 30% этилена, 26.5% водорода, 7.0% метана, 16% этана, 2.5% пропилена, 1.5% ацетилена, 10% CO, 3% азота и 1.5% CO₂.

Процесс окислительного пиролиза разрабатывался также в Советском Союзе.²² В лабораторных условиях при окислительном пиролизе этана за проход получали 50 мас.%, а с рециркуляцией — 70 мас.% этилена относительно исходного этана. При окислительном пиролизе пропановой фракции с содержанием 95% пропана получали 35.6% этилена и 13.5% пропилена. При пиролизе *n*-бутана — 37.3% этилена, 15.8% пропилена и ~4% жидких продуктов. При окислительном пиролизе газового бензина выход этилена составлял 32.8%, пропилена 3.4% и бутилена 1.7%. Одновременно получали

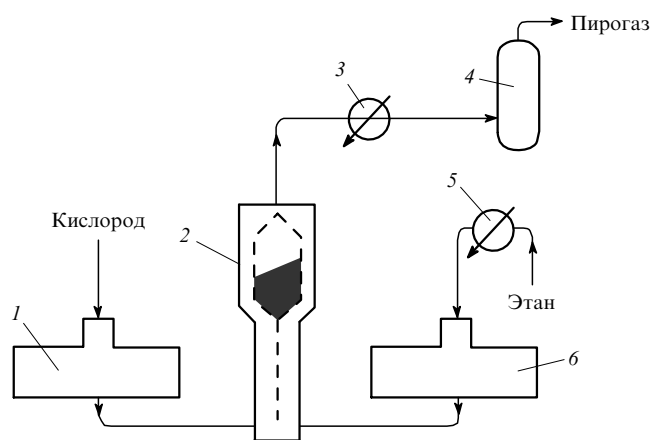


Рис. 8. Схема процесса производства этилена окислительным каталитическим пиролизом этана фирмы I.G.Farbenindustrie.² 1 — подогреватель, 2 — крекинговая печь, 3 — трубчатый холодильник, 4 — камера для заочного охлаждения, 5 — паровой подогреватель, 6 — подогреватель этана.

более 12.5% низших ароматических углеводородов и ~2% нафталина. Отходящий при пиролизе этановой фракции газ после выделения этана и этилена содержал 25 об.% CO, 61 об.% водорода и 14 об.% метана, т.е. фактически являлся сырьем для выделения синтез-газа. На базе этих исследований на Салаватском комбинате для процесса окислительного пиролиза была переоборудована установка термического пиролиза, на которой переработке подвергались низкооктановые бензины и бутановая фракция. В процессе окислительного пиролиза этого сырья образовывалось до 15% ароматических углеводородов. Сажеобразования не наблюдалось, а выход кислородсодержащих соединений — альдегидов и кислот — не превышал 0.02–0.04%.²²

Таким образом, несмотря на ряд несомненных достоинств и долгую историю попыток практического внедрения промышленных процессов на основе оксипиролиза легких алканов, предложенные до настоящего времени схемы его реализации оказались недостаточно привлекательными для широкого применения.

2. Влияние небольших добавок кислорода

Сильное ускоряющее действие малых добавок кислорода на пиролиз легких алканов отмечено уже в исследованиях начального периода. Так, в работе²³ было установлено, что при $p = 200$ торр, 470–550°C и концентрациях кислорода от 0.015 до 2.51% малые добавки кислорода заметно увеличивают начальную скорость термического разложения бутана. При увеличении добавки кислорода эффективность ее действия уменьшалась, а при добавках кислорода > 1% дальнейший рост скорости уже не происходил. Наблюдалось также значительное увеличение начальной скорости крекинга чистого пропана и смеси $C_3H_8 + 20\% NO$ при общем давлении 50 торр при добавлении < 2 торр кислорода.²⁴ При этом обработка поверхности кварцевого реактора HF значительно повышала эффект от добавления кислорода. Но при увеличении добавки кислорода > 2 торр дальнейшего повышения скорости крекинга не наблюдалось (рис. 9).

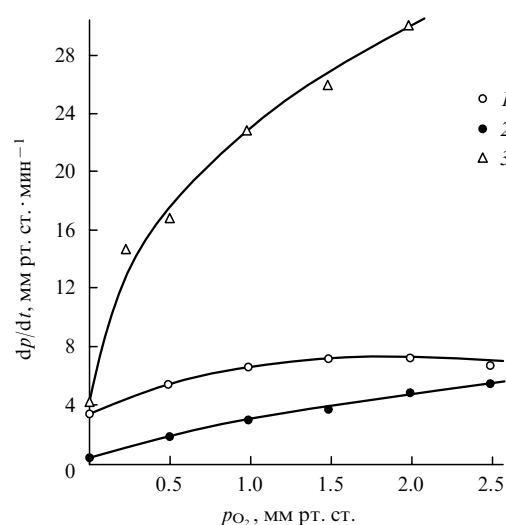


Рис. 9. Зависимости начальной скорости крекинга C_3H_8 и смеси $C_3H_8 + 20\% NO$ от величины добавки кислорода при 600°C и $p = 50$ торр.²⁴ 1 — C_3H_8 (реактор без обработки); 2 — смесь $C_3H_8 + 20\% NO$ (реактор обработан HF); 3 — C_3H_8 (реактор обработан HF).

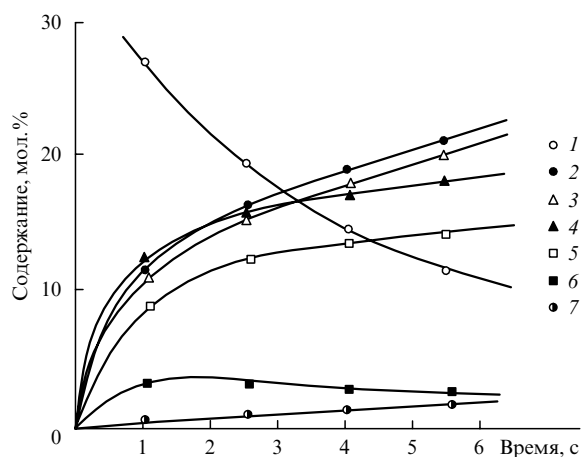


Рис. 10. Зависимости конверсии пропана и выхода продуктов от времени в присутствии 2% O_2 при $700^\circ C$.²⁶
1 — пропан (в масштабе 1/2), 2 — метан, 3 — этилен, 4 — пропилен, 5 — водород, 6 — вода, 7 — этан.

Влияние небольших добавок кислорода на термический крекинг *n*-бутана исследовали в струевом микрореакторе при атмосферном давлении, температуре от 500 до $630^\circ C$ и конверсии $< 1\%$ для минимизации влияния вторичных процессов.²⁵ Микрореактор диаметром ~ 1.55 мм и длиной 30 см был изготовлен из золота, выбранного из соображений его инертности по отношению к кислороду, чтобы свести к минимуму влияние поверхности на процесс. Однако сравнение с результатами других авторов показало, что пиролиз бутана протекает одинаково в реакторах из золота, пирекса и кварца и имеет порядок реакции по бутану 1.5, из чего авторы делают вывод о гомогенном характере процесса. Кислород, подаваемый в концентрации всего $5\text{--}500$ млн $^{-1}$, чрезвычайно сильно влиял на пиролиз. Подача всего 7 млн $^{-1}$ кислорода снижала образование углеводородных продуктов крекинга на 70% при сохранении общего характера распределения по продуктам. Но при этом отмечено увеличение выхода бутенов, бутадиена и воды.

Влияние небольших добавок кислорода (2–3% по отношению к пропану) на пиролиз пропана в струевом кварцевом реакторе при атмосферном давлении и температурах $600\text{--}750^\circ C$ исследовали для выяснения механизма процесса. При низкой конверсии (низкие температуры или малое время реакции) доминирующим продуктом был пропилен. Однако по мере роста конверсии выход метана и этилена становился выше, а выход воды снижался (рис. 10).

При увеличении концентрации кислорода с 2 до 3% при всех температурах повышались скорость конверсии пропана (рис. 11) и выход всех основных продуктов — пропилена, метана, этилена, этана, водорода и воды. Предложенная в работе кинетическая модель, включающая 28 стадий, хорошо описывала полученные результаты.

Исследовано²⁷ влияние небольших добавок кислорода на пиролиз этана и пропана в струевых условиях в кварцевом реакторе при давлении 0.8 атм, времени контакта ~ 5 с и температурах $550\text{--}800^\circ C$. В присутствии ~ 1.3 мол.% кислорода этан начинал реагировать при значительно более низкой температуре, чем при пиролизе чистого этана (табл. 2, рис. 12). Например, 10%-ная конверсия достигалась при температуре на ~ 75 градусов ниже ($590^\circ C$ вместо $665^\circ C$). С увеличением конверсии эта разница в температуре уменьшалась. Присутствие кислорода влияло также на селектив-

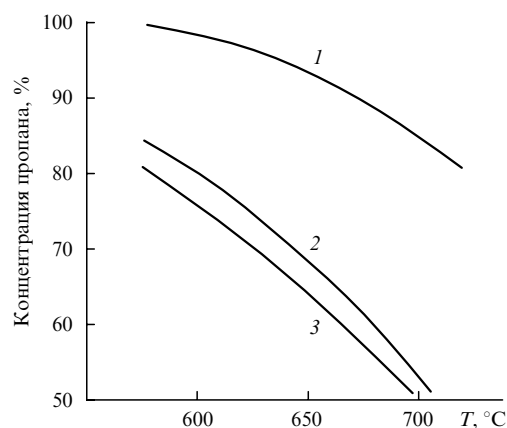


Рис. 11. Влияние кислорода на изменение концентрации пропана (время реакции 0.1 с).²⁶
Концентрация O_2 , %: 0 (1), 2 (2), 3 (3).

Таблица 2. Температурный сдвиг (ΔT) при пиролизе этана и пропана в присутствии добавки (~ 1.3 мол.%) кислорода.²⁷

Конверсия	Этан		Пропан	
	$\Delta T_{\text{эксп}}$	$\Delta T_{\text{мод}} - \Delta T_{\text{эксп}}$	$\Delta T_{\text{эксп}}$	$\Delta T_{\text{мод}} - \Delta T_{\text{эксп}}$
0.10	77	–17	95	48
0.15	55	–23	73	47
0.20	39	–18	54	45
0.60	6	–2	5	5

ность образования продуктов. Расхождение кинетического моделирования с полученными результатами не превышало 23 градусов.

Точно такое же увеличение реакционной способности наблюдали и при пиролизе пропана (рис. 13). Однако в случае пропана кинетическое моделирование давало результаты, заметно заниженные по сравнению с экспериментальными. Анализ чувствительности показал, что на результаты моделирования сильно влияет величина константы скорости реакции алкильных радикалов с кислородом, которая гораздо менее достоверна для пропильных радикалов, чем для этильных.

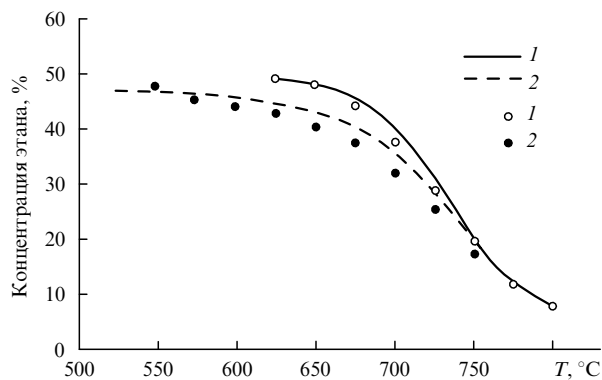


Рис. 12. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (линии) конверсия этана в отсутствие (1) и в присутствии (2) кислорода.²⁷
Смеси $C_2H_6:N_2 = 49.6:50.7$ и $C_2H_6:N_2:O_2 = 50:48.6:1.3$.

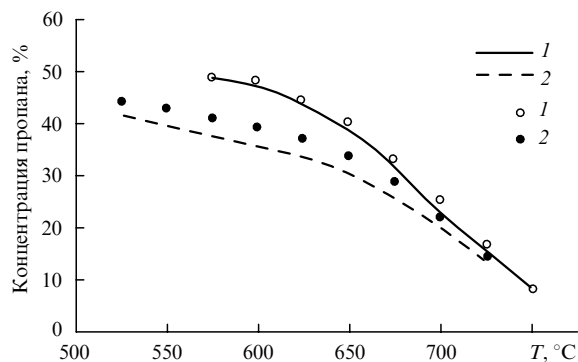


Рис. 13. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (линии) конверсия пропана в отсутствие (1) и при наличии (2) кислорода. Смеси $C_3H_8 : N_2 = 49.6 : 50.7$ и $C_3H_8 : N_2 : O_2 = 50 : 48.6 : 1.3$.²⁷

Однако влияние добавки кислорода на скорость процесса быстро уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле алкана. Если для этана время, необходимое для достижения 60%-ной конверсии при пиролизе и парциальном окислении (при отношении алкан : $O_2 = 1$), отличается более чем в 15 раз, то для *n*-бутана и изобутана это отношение уже ~ 3 , а для *n*-гексана — < 2 (см.²⁸).

3. Каталитический окислительный пиролиз алканов $C_2 - C_4$

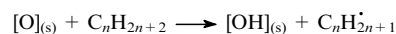
Высокие выходы продуктов окислительного пиролиза и окислительного дегидрирования легких алканов достигаются при использовании различных каталитических систем. Формально материал этих работ не является темой настоящего обзора, однако реальный анализ сложных гетерогенно-гомогенных процессов оксипиролиза и особенно температурной зависимости состава образующихся продуктов невозможен без учета процессов, протекающих на поверхности катализатора, «инертной» засыпки и различных конструктивных элементов реактора. В то же время, как убедительно показано в работах последних лет,^{29–32} относительно высокие температуры, необходимые в ряде случаев для каталитического оксипиролиза легких алканов, делают неизбежным интенсивное протекание газозфазных стадий, поэтому в общем случае эти процессы необходимо рассматривать как единый гетерогенно-гомогенный процесс. В связи с этим в обзор включен раздел, посвященный современным представлениям о механизме каталитического дегидрирования алканов $C_2 - C_4$ и о взаимодействии гетерогенных и гомогенных стадий этого процесса.^{29–32}

Все катализаторы, используемые для проведения процессов окислительного дегидрирования и крекинга легких алканов, можно условно разделить на две большие группы: относительно низкотемпературные и высокотемпературные. При этом за условную границу удобно взять температуру 450–500°C. При температурах ниже этой границы активность проявляют катализаторы, принадлежащие к семейству смешанных оксидов V–Mo–Nb, впервые описанному в работе³³. Авторами этой пионерской работы было показано, что катализаторы данной группы весьма эффективны при окислительном дегидрировании этана. Однако в случае пропана их селективность по пропилену весьма низкая, так как они приводят к образованию большого количества оксидов углерода и уксусной кислоты в связи с последовательным деструктивным окислением пропилена, скорее всего, по двой-

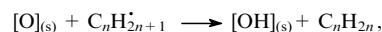
ной связи. Данных о протекании процесса в присутствии катализаторов этой группы по гетерогенно-гомогенному механизму в литературе нет.

Среди катализаторов более высокотемпературного окислительного дегидрирования легких алканов также эффективны системы, содержащие оксид ванадия.⁸ Имеется обширная литература по влиянию носителя и его типа, а также модифицирования активной фазы на каталитические свойства ванадиевых катализаторов. Обычно нанесенные и модифицированные различными добавками катализаторы более активны и селективны, чем массивные и(или) немодифицированные.

Наблюдаемые феноменологические особенности протекания процессов окислительного дегидрирования алканов $C_3 - C_4$ в присутствии ряда модифицированных нанесенных оксидных V–Sb-катализаторов²⁹ указывают на существенный вклад газозфазных процессов в суммарное превращение. По-видимому, поверхность катализатора участвует не только в реакциях обрыва цепи, но и в генерировании свободных радикалов. Последние могут участвовать как в газозфазных, так и в гетерогенных процессах, которые далее могут приводить к образованию соответствующих алкенов $C_3 - C_4$, а также продуктов крекинга и деструктивного окисления. При этом соотношение между продуктами дегидрирования и крекинга в значительной степени определяется конкуренцией соответствующих реакций с участием первичного алкильного радикала и соотношением свободного объема реактора и объема, занятого катализатором. В работе²⁹ экспериментально показано, что при окислительном дегидрировании пропана и изобутана на катализаторах различного состава наблюдается нетипичный эффект увеличения степени превращения при возрастании размера частиц катализатора. Авторы объясняют его дополнительным превращением реагентов в результате протекания гомогенных реакций в свободном газовом объеме между частицами катализатора. Хотя эти реакции инициируются первичными радикалами, образующимися гетерогенно при взаимодействии поверхностных центров $[O]_{(s)}$ катализатора с алканом



их эффективность возрастает при уменьшении вклада гетерогенной гибели носителей цепи, а значит, при увеличении характерного размера газовых промежутков между частицами катализатора. Дальнейшая судьба этих радикалов зависит от относительного вклада гомогенных и гетерогенных процессов с их участием. Например, в присутствии катализатора алкильный радикал может быстро реагировать с другим поверхностным центром $[O]_{(s)}$ с образованием и выходом в газовую фазу молекулы алкена



что приводит к увеличению селективности образования продуктов дегидрирования по сравнению с продуктами крекинга.

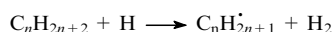
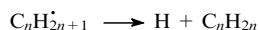
При газозфазных реакциях интенсивное взаимодействие алкильных радикалов с кислородом ведет к образованию алкилпероксидных радикалов и далее оксигенатных продуктов, последующее окисление которых приводит в основном к образованию CO. В присутствии катализатора большинство возникающих радикалов реагирует на его поверхности с образованием преимущественно продуктов глубокого окисления, что приводит к резкому увеличению выхода CO_2 и, соответственно, снижению отношения $CO : CO_2$.

В той же работе²⁹ показано, что заполнение свободного объема реактора за слоем катализатора инертным мате-

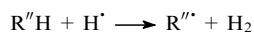
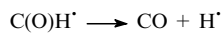
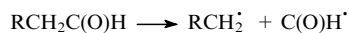
риалом, например мелким кварцем, приводит к существенному сдвигу от продуктов крекинга углеводородов к продуктам их дегидрирования и окисления. При этом основным образующимся оксидом углерода становится уже CO_2 , а не CO . Все это указывает на переход от преимущественно гомогенного к преимущественно гетерогенному превращению активных частиц в заполненном объеме за слоем катализатора.

При увеличении степени заполнения реакционного объема катализатором или инертным материалом конверсия алкана может снижаться из-за уменьшения вклада гомогенных процессов, хотя в отсутствие катализатора при данной температуре сам по себе гомогенный окислительный процесс протекает. Однако, хотя вклад гомогенных процессов в суммарное превращение при каталитическом окислении может быть весьма велик, распределение продуктов контролируется свойствами катализатора. Важно отметить, что эти эффекты наблюдаются на катализаторах и твердых материалах независимо от их химического состава и каталитических свойств. Это указывает на то, что любая оксидная поверхность не только обрывает радикально-цепные процессы, но и приводит к определенным изменениям в химии протекающих процессов. Таким образом, при окислительном дегидрировании легких алканов гетерогенные и гомогенные процессы неразрывно связаны между собой.

В работе³⁰ показано, что окислительное дегидрирование алканов C_2 – C_4 в присутствии тех же нанесенных оксидных V–Sb-катализаторов сопровождается интенсивным образованием водорода, выход которого в некоторых случаях даже превышает выход алкана. Наряду с протеканием неокислительного дегидрирования алканов в объеме реактора за катализатором (где концентрация кислорода уже низкая), авторы объясняют это именно активной ролью газофазных процессов при каталитическом окислении, из-за чего гетерогенное образование алкильных радикалов сопровождается газофазными реакциями



а также наличием «альдегидного» канала, начинающегося с окисления алкена по двойной связи и включающего ряд достаточно быстрых свободнорадикальных процессов

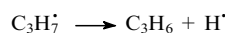


Таким образом, каталитическое образование каждого алкильного радикала может приводить к развитию неразветвленной газофазной цепной реакции с получением одинаковых количеств алкена и водорода. Превышение выхода водорода по сравнению с выходом алкена может быть связано с протеканием газофазных окислительных процессов. Кроме того, на некоторых катализаторах, например на $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, оно может быть связано с сажеобразованием.

Влияние природы и поверхностной плотности активных окислительных центров $[\text{O}]_{\text{с}}$ на распределение продуктов автотермического окислительного дегидрирования пропана на невосстанавливаемых (Pt-содержащих, а также на основе оксидов редкоземельных и щелочноземельных элементов) и восстанавливаемых (на основе оксидов ванадия) катализаторах рассмотрено в работе³². Экспериментальные данные

показывают, что закономерности каталитического действия катализаторов этих двух видов сильно различаются, прежде всего соотношением $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4$ в продуктах. Так, в присутствии катализаторов первой группы преобладает этилен. Это указывает на то, что свойства поверхности оксидов, участвующих в активации алкана и превращении промежуточных активных частиц, играют большую роль в определении направления химического превращения.

Если продуктом первичной активации пропана является пропильный радикал, то в отсутствие кислорода относительный выход этилена и пропилена определяется конкуренцией реакций крекинга и отрыва атомов H:



В соответствии с кинетическими параметрами этих реакций, и из *n*-пропильного, и из изопропильного радикала должен образовываться преимущественно пропилен, причем отношение $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4$ должно увеличиваться с температурой.³² Экспериментально наблюдаемый на оксидах РЗЭ и щелочноземельных металлов более высокий выход этилена по сравнению с выходом пропилена, по мнению авторов работы³², определяется более высокой скоростью последующих процессов глубокого окисления пропилена на этих катализаторах из-за наличия в его CH_3 -группе слабо связанного атома H. Даже в газовой фазе в температурном диапазоне 550–650°C отрыв атома H от пропиленовой молекулой O_2 протекает в ~300–700 раз быстрее, чем от этилена.

В то же время V-содержащие катализаторы окислительного дегидрирования имеют высокую поверхностную плотность активных центров с высоким сродством к атомам H. Их отрыв от радикалов $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$, C–H-связь в которых намного слабее этой связи в пропане (~35 и 95 ккал·моль^{–1} соответственно), может происходить с очень низкой энергией активации и, следовательно, с очень высокой скоростью, приводя к образованию пропилена. Таким образом, при достаточно высокой плотности окислительных центров на поверхности катализатора эта гетерогенная реакция намного эффективнее газофазных реакций радикала $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$. В этом конкретном случае отношение $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4$ в значительной степени определяется концентрацией активных центров на поверхности катализатора, чем их активностью. Именно поэтому V-содержащие катализаторы приводят к более высокому отношению $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4$ по сравнению с невосстанавливаемыми оксидами.

В стационарных условиях скорость окислительного дегидрирования пропана в присутствии ванадийсодержащих катализаторов может определяться в основном скоростью реокисления восстановленных центров.³² При этом при высокой степени превращения кислорода (лимитирующего реагента в реакции окислительного дегидрирования) степень окисления ванадия в катализаторах, нанесенных на оксид алюминия, может быть низкой (V^{3+}). Поэтому добавки, ускоряющие процесс реокисления (например, сурьма), заметно повышают эффективность V-содержащих катализаторов окислительного дегидрирования легких алканов.

Дополнительным фактором, снижающим селективность, является участие решеточного кислорода ванадийсодержащих катализаторов в образовании оксидов углерода, установленное при изучении окисления пропана.³² Хотя восстановление таких катализаторов легкими алканами ведет к постоянному возрастанию энергии связи решеточного кислорода и соответствующему снижению его реакционной способности, образование продуктов глубокого окисления

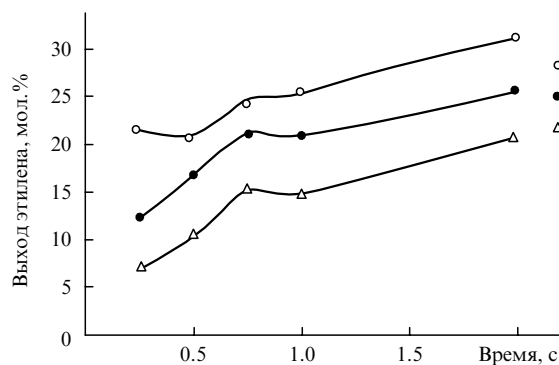


Рис. 14. Зависимости выхода этилена при окислении пропана от времени контакта на марганецсодержащих катализаторах при 730°C при разном содержании промотора (Na₃PO₄): 1 — 1%, 2 — 5%, 3 — 3%.³⁵

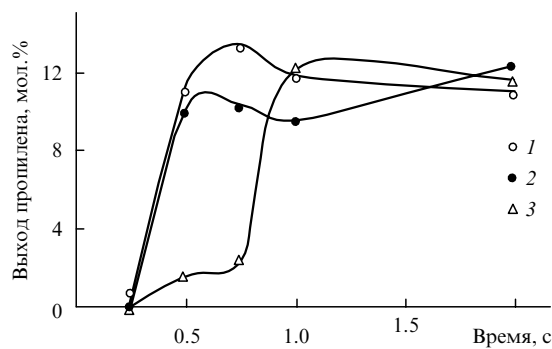


Рис. 15. Зависимости выхода пропилена при окислении пропана от времени контакта на марганецсодержащих катализаторах при 730°C.³⁵ Количество промотора (Na₃PO₄): 1 — 5%, 2 — 3%, 3 — 1%.

протекает параллельно с процессом окислительного дегидрирования практически до полного восстановления ванадия до степени окисления V³⁺ (см.³⁴). После этого образование алкенов продолжается уже в неокислительных процессах с одновременным образованием водорода.^{30, 32, 34}

Исследование каталитического окислительного дегидрирования и крекинга алканов C₃–C₄ на марганецсодержащих катализаторах, промотированных фосфатом натрия, выявило конкуренцию реакций окислительного дегидрирования и окислительного крекинга этих углеводородов. При времени контакта > 1 с окислительная деструкция начинает превалировать над реакцией дегидрирования, что приводит к различной зависимости выхода этилена и пропилена от времени (рис. 14 и 15). Это позволяет изменять соотношение этилена и пропилена в продуктах варьированием времени контакта, а также содержанием промотора Na₃PO₄.

Для всех исследованных марганецсодержащих систем повышение температуры способствует увеличению выхода этилена (рис. 16).

Приведенный выше краткий анализ работ по каталитическому окислительному пиролизу легких алканов показывает, что в настоящее время имеются обоснованные представления о механизме активации исходного углеводорода и образования основных продуктов, а также о роли гетерогенных и гомогенных факторов в этом процессе.

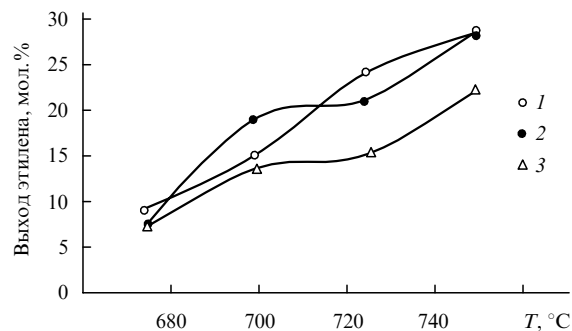


Рис. 16. Зависимости выхода этилена при окислении пропана на марганецсодержащих катализаторах от температуры реакции (время контакта 0.75 с).³⁵ Количество промотора (Na₃PO₄): 1 — 1%, 2 — 5%, 3 — 3%.

4. Окислительный пиролиз при малом времени контакта с катализатором

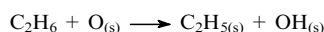
В последние годы большую популярность приобрели исследования окислительного дегидрирования и пиролиза легких алканов при кратковременном (~1–10 мс) контакте реагентов с катализатором, разогревающимся до высокой (800–1200°C) температуры,^{36, 37} при которой газофазные процессы, несомненно, играют большую, если не определяющую роль. Видимо, впервые селективное окислительное дегидрирование этана при миллисекундных временах контакта, атмосферном давлении и температуре 850–1000°C исследовали авторы работы³⁸. Реакция протекала в автотермическом режиме за счет собственного выделения тепла. Внешний разогрев катализатора использовали лишь в начальный период при запуске реакции. В последующих работах Шмидта с соавт. была показана возможность получения высокого выхода алкенов в условиях кратковременного контакта с монокристаллическим катализатором на основе Al₂O₃, покрытого Pt, при окислительном дегидрировании пропана,^{39–41} *n*-бутана и изобутана,^{39, 42, 43} C₅- и C₆-алканов.^{44, 45}

В автотермическом режиме при отношении C₂H₆:O₂ ≈ 1.7 и давлении в реакторе 1.4 атм селективность образования этилена на Pt-катализаторе, нанесенном на сотовый носитель, достигала 70% при конверсии этана > 80%.³⁸ Использование в аналогичных условиях в качестве катализатора Rh приводило к преимущественному образованию синтез-газа, а применение Pd — к образованию углерода (сажи). Авторы объяснили эти различия разными механизмами чисто каталитического окислительного дегидрирования этана на этих металлах. В частности, они предположили, что на Pt процесс начинается как окислительное дегидрирование, за которым следует отрыв атома водорода в β-положении от адсорбированного этильного радикала с последующей десорбцией этилена.

Несмотря на высокую температуру в реакторе, первоначальная интерпретация этих результатов основывалась на преимущественно каталитическом механизме образования основных продуктов.^{42, 46} Предполагали, что при гетерогенном окислении метана на Pt и Rh образующийся на поверхности в результате пиролиза углерод (C_(s)) быстро реагирует с поверхностным же кислородом (O_(s)), образуя быстро десорбирующийся СО. Водород покидает поверхность либо в виде H₂, либо в виде H₂O в зависимости от энергии активации образования групп OH_(s) на поверхности металла. Гидроксильные группы легче образуются на поверхности Pt,

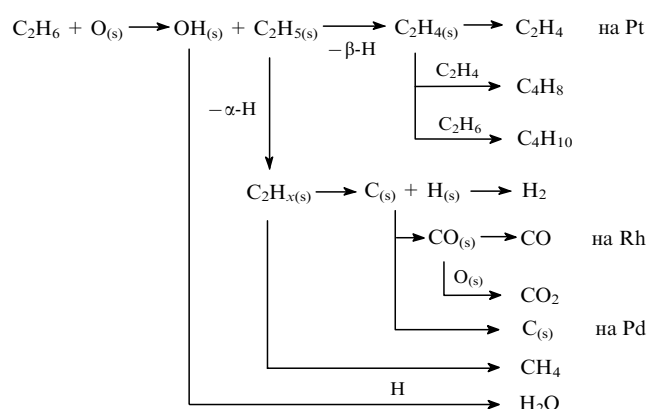
чем на поверхности Rh, что объясняет более высокий выход H_2O и более низкий выход H_2 на Pt, чем на Rh. При окислении CH_4 на Ni и Rh C_2^+ -продукты не обнаружены, но на Pt селективность образования C_2H_4 и C_2H_6 достигала 1%, а на Pd была несколько выше, но этот катализатор быстро дезактивировался.

Предполагалось,⁴⁰ что при окислении этана в результате его гетерогенной активации



в зависимости от используемого катализатора протекает одна из совокупностей реакций, показанных на схеме 1.

Схема 1



Наблюдаемую на Pt селективность образования этилена 70% авторы работы⁴⁰ объясняли тем, что на этом катализаторе преобладает отрыв атома водорода в β -положении. Напротив, на Rh и Pd предполагали быстрый отрыв атома водорода как в α -, так и в β -положении, что приводит к дальнейшим реакциям с образованием синтез-газа или твердого углерода. При этом чем более «благородным» по своим свойствам является металл, тем сильнее тенденция к отрыву атома водорода именно в β -положении. С этой точки зрения более высокий выход этилена на Pt-катализаторе представляется закономерным. Отмечалось, что на Pd в начальный момент времени синтез-газ и этилен образуются в количествах, сопоставимых с их образованием на Pt, но затем этот катализатор быстро дезактивируется из-за отложения сажи.

Как и при окислении этана, при окислении пропана на Rh доминирующим продуктом являлся синтез-газ, а на Pt — этилен. Поскольку при этом соотношение C_2H_4 и CH_4 достигало 2 : 1, предполагалось преобладание механизма крекинга. В зависимости от того, как в дальнейшем адсорбируется образовавшийся пропильный радикал — первичным или вторичным атомом углерода, образуется этилен или пропилен. Поскольку вероятность первого события в два раза выше, то отношение выходов этих продуктов ($Y_{C_2H_4}/Y_{C_3H_6}$) должно быть ~ 2 , что хорошо соответствовало получаемым результатам. В то же время на Rh-катализаторе, если углеводород адсорбировался на поверхности, отрыв атома водорода в β -положении не является предпочтительным, чему соответствует полный распад адсорбированной молекулы и наблюдавшаяся последующая десорбция CO и H_2 . Впрочем, авторы допускали, что в такой гетерогенно-гомогенной системе крекинг C_3H_8 может происходить и в газовой фазе. В этом случае этилен и метан являются продуктами эндотермической реакции крекинга, а роль кислорода сводится лишь к поставке необходимого для ее протекания тепла за счет экзотермических каталитических реакций глубокого или

неполного окисления части углеводорода. Аналогичные выводы были сделаны и для окисления бутана.

Однако результаты исследований^{47–49} и других работ указывают, что газофазные реакции играют определяющую роль даже в каталитическом процессе, особенно при температурах $> 600^\circ\text{C}$, а выход этилена $> 30\%$ может быть получен и в отсутствие катализатора. Авторы работы⁴⁷ генерирование алкильных радикалов на поверхности катализатора с их последующим выходом в газовую фазу рассматривают как достаточно общее явление. В случае этана выход этильных радикалов в объем и их последующая газофазная реакция с O_2 приводят к образованию C_2H_4 . Показано,⁵⁰ что образование этилена при окислительном дегидрировании этана при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$ и миллисекундных временах контакта с выполненными в виде сетки катализаторами Pt и Pt–Rh протекает в газовой фазе. При этом роль катализатора заключалась лишь в эффективной поставке тепла газовому потоку. Характерно, что в присутствии Pt–Rh-катализатора конверсия кислорода практически не связана с конверсией этана, в то время как в пустом реакторе и на нанесенном катализаторе их конверсия происходит одновременно (рис. 17). Авторы работы объясняют это существенным различием теплового режима в реакторе с Pt-сеткой по сравнению с пустым реактором и нанесенным катализатором. Из-за более эффективного образования продуктов глубокого окисления на Pt-сетке (или вблизи от нее), приводящего к интенсивному тепловыделению за счет расхода основной доли кислорода на образование этих продуктов, пиковая температура на Pt-сетке почти на 100 градусов выше, что приводит к существенным отличиям в механизме окисления. Отсутствие непосредственной связи между конверсией кислорода и конверсией алканов $\text{C}_2\text{--C}_5$ в аналогичных условиях отмечено и в работе⁵¹.

Сравнение результатов экспериментов⁴⁴ по парциальному окислению при высокой температуре и времени контакта 5 мс *n*-пентана, *n*-гексана и циклогексана на покрытом Pt монолитном катализаторе с кинетическим моделированием гомогенной реакции показало, что бо́льшая часть данных хорошо объясняется газозфазным процессом. Только при большом избытке углеводорода (отношение углеводород:кислород > 0.9), соответствующем температуре адиабатического разогрева смеси ниже 850–900°C, выход CO₂ был выше предсказываемого гомогенной кинетической

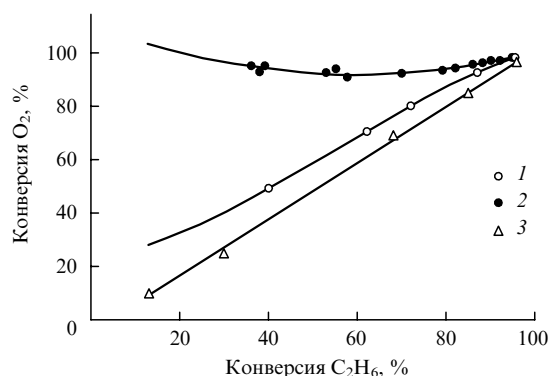


Рис. 17. Зависимости конверсии O_2 от конверсии C_2H_6 в каталитических и некаталитических процессах.⁵⁰ Отношение $C_2H_6:O_2 = 1.7$; расход реагентов (мл·мин⁻¹): C_2H_6 — 268, O_2 — 158, Ar — 1575. 1 — пустой реактор, 2 — Pt—Rh-сетка, 3 — монолитный катализатор.

моделью, что было приписано его образованию на катализаторе.

Показано,^{52–54} что на промышленном катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃ при миллисекундных временах контакта окисление пропана при температурах < 500°C является чисто каталитическим процессом, скорость которого контролируется только межфазным переносом реагентов. Но при температурах > 500°C уже достаточно быстро протекает газофазный пиролиз с преимущественным образованием алкенов. Подтверждением этому служит и тот факт, что с увеличением загрузки катализатора увеличивается выход CO₂, CO, H₂O и H₂, в то время как выход пропилена, этилена и метана снижается. При 700°C наблюдается полная конверсия и кислорода, и пропана, а стехиометрия реакции меняется с соотношения пропан:кислород = 1:5, характерного для полного окисления, на соотношение 1:1. Селективность образования пропилена, отсутствующего при низких температурах, достигает максимума в 28–30% при 625°C и далее снижается до 13% при 700°C при полной конверсии пропана (рис. 18). Начиная с 550°C наблюдается образование этилена, причем селективность его образования при наиболее высоких температурах эксперимента достигает 40%. Полная селективность по алкенам при конверсии пропана > 60% составляет 55–60%. Во всей исследованной температурной области образование этилена сопровождается образованием метана.

О смене с повышением температуры гетерогенного механизма окисления пропана на гомогенный свидетельствует и изменение разности температуры между стенками реактора и «горячим пятном» катализатора, на котором происходит глубокое окисление пропана. При низкой температуре реактора температура «горячего пятна» почти на 100 градусов превышает температуру стенок. Но по мере увеличения температуры реактора и приближения к максимальной температуре, одновременно с увеличением выхода алкенов эта разница практически полностью исчезает.

Для сопоставления вклада гомогенных и гетерогенных процессов в окислительное дегидрирование пропана было проведено⁵³ подробное исследование газофазного процесса в пустом муллитовом реакторе с объемом изотермической части 7.3 см³ при скорости потока 0.1–1 м·с^{–1} (см.⁵²). Полученная температурная зависимость (рис. 19) соответствует времени пребывания в реакторе 3.6 с для комнатной температуры и ~1 с для наиболее высоких температур изученного интервала.

Конверсия пропана и кислорода начинается при 600°C, а при 715°C конверсия пропана достигает 90%. При низких температурах основным алкеном является пропилен, но селективность его образования с повышением температуры снижается от 60 до 17%. Селективность образования этилена возрастает до 40%, но не компенсирует общего снижения селективности образования алкенов с повышением температуры.

Из анализа кинетической модели следует,⁹ что пропилен и этилен образуются при отрыве соответственно атома водорода в β -положении или CH₃-группы от пропильных радикалов, в то время как CO_x являются конечными продуктами процесса. Поэтому следует ожидать повышения селективности образования алкенов с уменьшением времени контакта.

Влияние времени контакта исследовали при изменении расхода реагентов в диапазоне 27–470 см³·с^{–1} (изменение времени контакта от 0.175 до 3 с) при 686°C (рис. 20). Конверсия пропана достигает практически стационарного уровня 80–85% при времени 1.3 с и при полной конверсии кислорода более не увеличивается, так как температура в

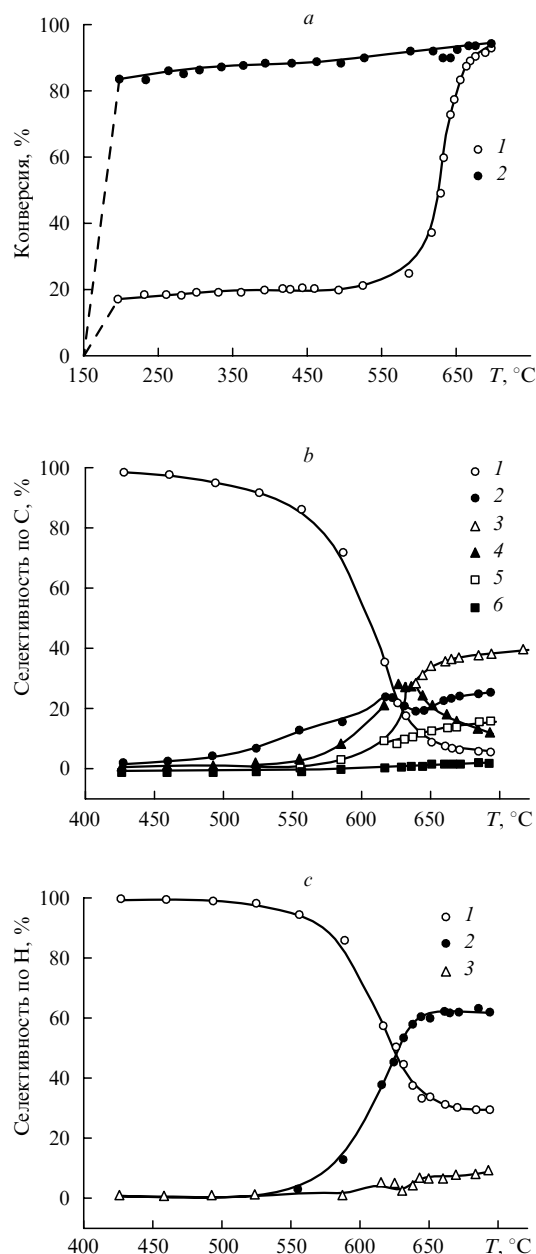


Рис. 18. Окислительное дегидрирование пропана на катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃.⁵²

Состав смеси C₃H₈:O₂:N₂ = 1:1:4; объемная скорость подачи реагентов 1.1·10⁶ л·кг^{–1}(кат.)·ч^{–1}.

a — конверсия пропана (1) и O₂ (2); b — селективность по углероду: CO₂ (1), CO (2), этилен (3), пропилен (4), метан (5), этан (6); c — селективность по водороду: H₂O (1), сумма углеводородов (2), H₂ (3).

реакторе недостаточна для активации термического пиролиза пропана, что было показано специальными экспериментами. При малых временах пропилен является основным продуктом, но затем селективность его образования снижается до 20%. Селективность образования этилена немного возрастает со временем (от 30 до 35%). Но общая селективность образования алкенов > 55% даже при максимальной конверсии.

Разбавление пропан-кислородной смеси азотом приводит к снижению конверсии и кислорода, и пропана. При этом соотношение продуктов практически не изменяется. Сравне-

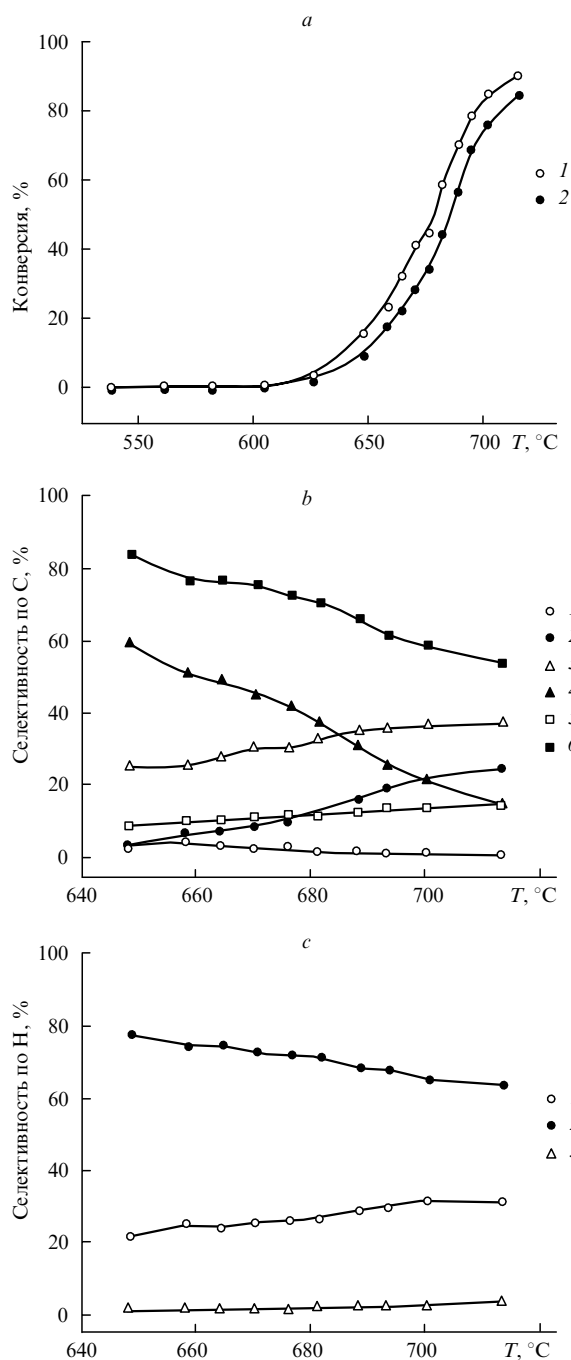


Рис. 19. Влияние температуры на гомогенное окислительное дегидрирование пропана.⁵²

Состав смеси $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:4$; скорость подачи реагентов $130 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

a — конверсия пропана (1) и O_2 (2); *b* — селективность по углероду: CO_2 (1), CO (2), этилен (3), пропилен (4), метан (5), сумма алкенов (6); *c* — селективность по водороду: H_2O (1), сумма углеводородов (2), H_2 (3).

ние окислительного дегидрирования с пиролизом в отсутствие кислорода показывает резкое снижение конверсии в отсутствие O_2 : она не превышает 30% даже при 740°C . Если основными продуктами окислительного дегидрирования являются пропилен и водород, то основными продуктами пиролиза — этилен и метан. При этом общая селективность образования алкенов при пиролизе высокая (до 80%).

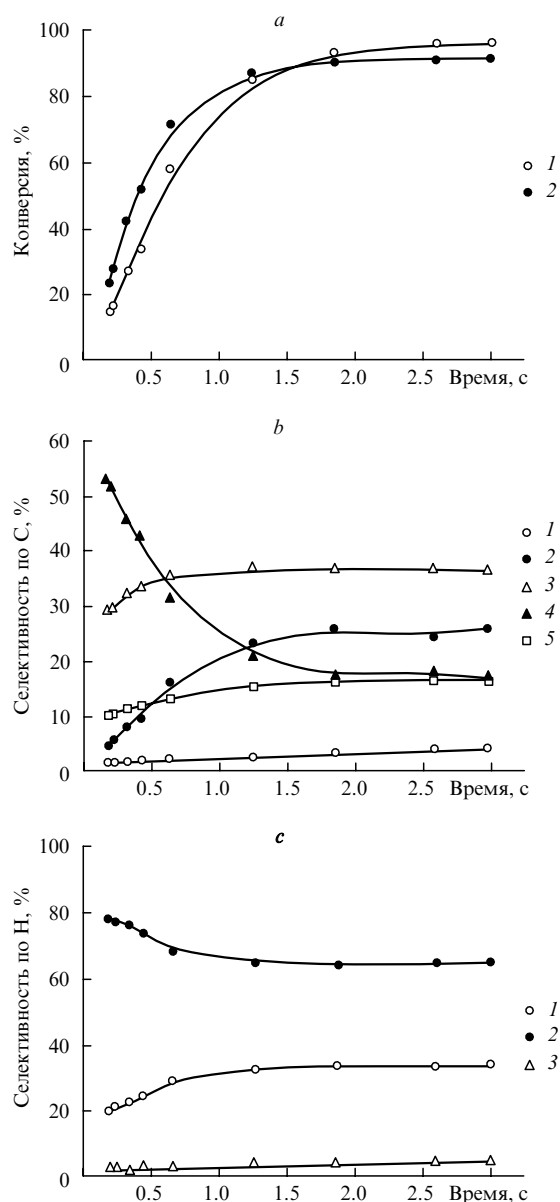


Рис. 20. Влияние времени контакта на гомогенное окислительное дегидрирование пропана.⁵²

Состав смеси $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:4$; $T = 686^\circ\text{C}$.

a — конверсия пропана (1) и O_2 (2); *b* — селективность по углероду: CO_2 (1), CO (2), этилен (3), пропилен (4), метан (5); *c* — селективность по водороду: H_2O (1), сумма углеводородов (2), H_2 (3).

Проведена⁵² интересная серия экспериментов по прямому сопоставлению окислительного дегидрирования пропана в пустом реакторе и при загрузке различного количества катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в смесях с разным соотношением $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$ (1:1, 1:0.25 и 1:0), разбавленных приблизительно в 12 раз азотом (концентрация пропана $\sim 3.8\%$). Для соотношения $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 1:1$ было показано, что газофазная конверсия пропана начинается при 650°C и быстро растет с температурой (рис. 21). В присутствии катализатора заметная конверсия пропана наблюдается во всем исследованном диапазоне, но до 650°C она практически не зависит от температуры, а затем быстро растет, как и в газофазном процессе.

В отсутствие катализатора CO_2 практически не образуется, но наблюдается в большом количестве в присутствии

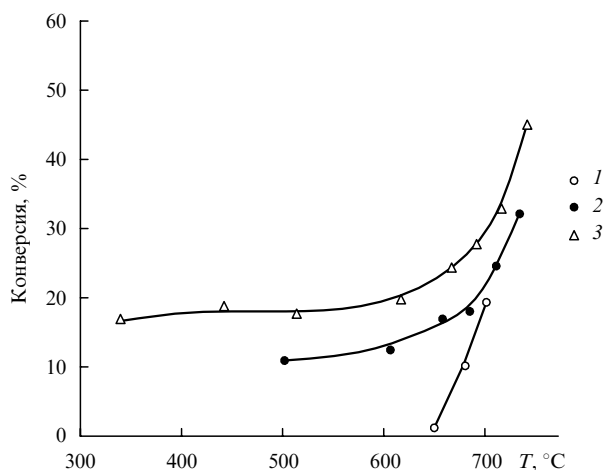


Рис. 21. Конверсия пропана в пустом реакторе (1) и в присутствии катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при длине слоя 1.5 (2) и 5 см (3).⁵² Расход C_3H_8 и O_2 по $22 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$; полный расход газов (разбавитель — N_2) $578 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

катализатора (рис. 22). Его выход в каталитической реакции почти постоянен до температуры начала газовой реакции, после чего быстро снижается. Кроме CO_2 , основными продуктами каталитической реакции являются H_2O , CO и H_2 , выходы которых в газовой реакции также незначительны,

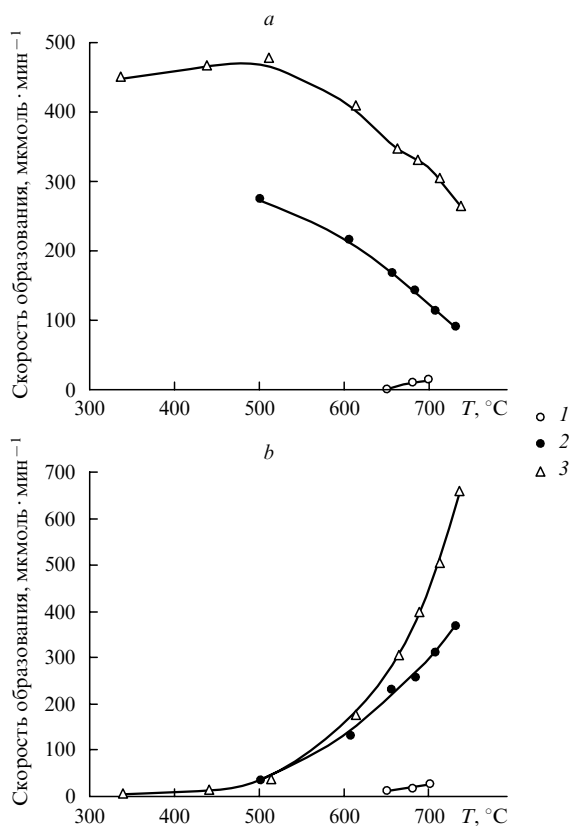


Рис. 22. Температурные зависимости скорости образования CO_2 (a) и CO (b) при окислительном дегидрировании пропана в пустом реакторе (1) и в присутствии катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при длине слоя 1.5 (2) и 5 см (3).⁵² Расход C_3H_8 и O_2 по $22 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$; полный расход газов (разбавитель — N_2) $578 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

но растут с увеличением объема катализатора. Быстрое увеличение выхода CO и H_2 с температурой при наблюдаемом снижении концентраций CO_2 и H_2O , вероятно, связано с началом процессов каталитического парциального окисления и парового (или «сухого») риформинга.

Напротив, выход пропилена с увеличением объема катализатора снижается, а его максимальное значение достигается в пустом реакторе. Это же справедливо для этилена и метана (рис. 23). Никаких свидетельств в пользу сколь угодно заметного вклада каталитического процесса в образование алкенов в данных экспериментах не было обнаружено. Более того, активная роль катализатора в окислительных процессах приводит в его присутствии к частичной конверсии образующихся пропилена, этилена и метана.

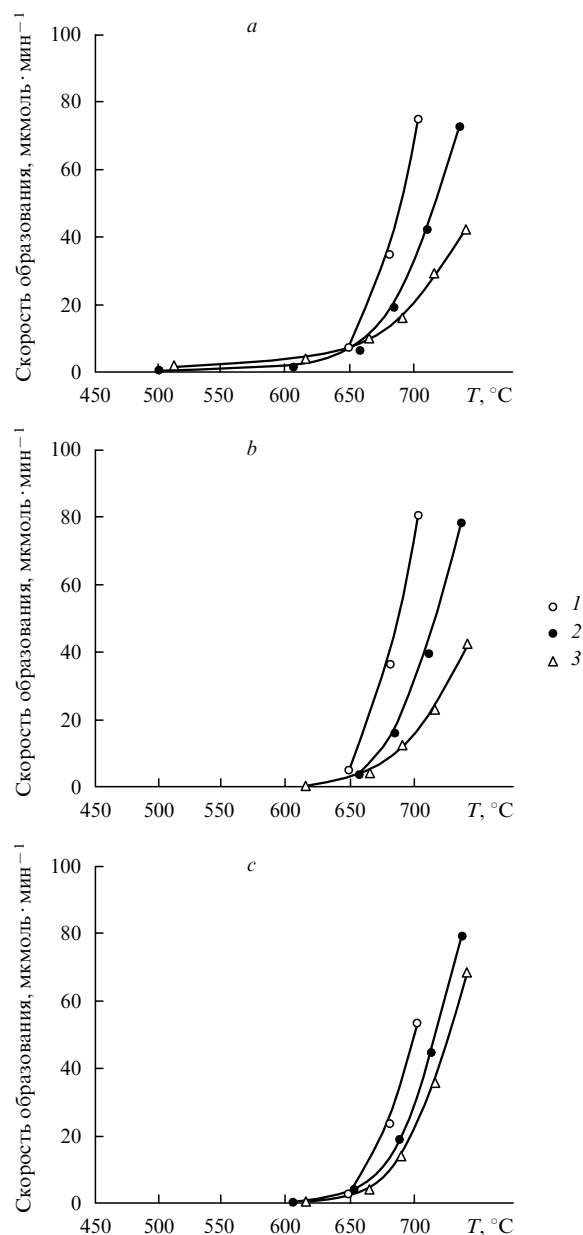


Рис. 23. Зависимости скорости образования C_3H_6 (a), C_2H_4 (b) и CH_4 (c) от температуры при окислительном дегидрировании пропана в пустом реакторе (1) и в присутствии катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при длине слоя 1.5 (2) и 5 см (3).⁵² Расход C_3H_8 и O_2 по $22 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$; полный расход газов (разбавитель — N_2) $578 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

Снижение подачи кислорода до отношения $C_3H_8 : O_2 = 4$ приводит к соответствующему снижению конверсии пропана в области каталитической реакции и ее меньшей зависимости от объема катализатора. При этом значительно снижаются выходы CO_2 , H_2O , CO и H_2 , но сохраняется их зависимость от загрузки катализатора, что указывает на гетерогенный характер образования этих продуктов. Выход пропилена, этилена и метана в условиях гомогенной реакции с понижением доли кислорода немного снижается. Добавление Pt-катализатора приводит к снижению выхода этих продуктов, хотя и в меньшей степени, чем при более высоком содержании кислорода, видимо, из-за уменьшения скорости их неселективной каталитической конверсии в продукты более глубокого окисления.

Эксперименты без подачи кислорода в реактор, соответствующие процессу термического пиролиза, показали, что температурная зависимость конверсии пропана практически одинакова в пустом реакторе и в присутствии различных объемов катализатора. Во всех случаях наблюдалось образование четырех основных продуктов: пропилена, водорода, этилена и метана, на выход которых присутствие Pt-катализатора не оказывало сколько-нибудь заметного влияния. Таким образом, несмотря на широкое использование Pt-содержащих катализаторов в промышленных процессах дегидрирования, в данных условиях в отсутствие кислорода протекают только гомогенные процессы термического дегидрирования пропана на пропилен и водород и его термического крекинга на этилен и метан, полностью объясняющие наблюдаемый выход продуктов. Возможно, это объясняется более высокими скоростями подачи реагентов в данном исследовании (10^6 – 10^7 л·кг⁻¹ (кат.)·ч⁻¹) по сравнению со скоростями, характерными для промышленных процессов (10^2 – 10^4 л·кг⁻¹ (кат.)·ч⁻¹), в которых используются те же катализаторы.

Таким образом, в отличие от интерпретации, предложенной в работах Шмидта с соавт., авторы работы⁵² не обнаружили каких-либо свидетельств в пользу гетерогенного образования алкенов. В настоящее время большинство исследователей склоняется именно к такой интерпретации, согласно которой основная роль катализатора заключается в поставке каталитической реакцией тепла для последующего протекания газовой эндотермической реакции дегидрирования. При этом тепло поставляется за счет окисления на катализаторе части пропана до CO , CO_2 и H_2O .

Различие между процессами газовой пиролиза и окислительного дегидрирования пропана, согласно результатам кинетического моделирования,⁵³ состоит прежде всего в активной роли образующихся в присутствии кислорода радикалов $OH^\bullet$, скорость реакций которых с алканами выше, чем реакций алкильных радикалов $R^\bullet$. В результате конверсия пропана происходит заметно быстрее (рис. 24).

Различие в селективности образования продуктов в этих процессах (табл. 3) не очень большое. Окислительное дегидрирование пропана по сравнению с пиролизом дает меньшую селективность образования метана, поскольку в этом случае метильный радикал, помимо превращения в метан, может взаимодействовать с кислородом с последующим образованием оксигенов, в основном формальдегида, дальнейшие реакции которого приводят к образованию CO и CO_2 (см. табл. 3). Повышение температуры в диапазоне от 800 до 1000°C увеличивает скорость конверсии, но слабо влияет на распределение продуктов.

Расчеты показывают, что в автотермическом режиме при более жестких условиях процесса (меньшее отношение $C_3H_8 : O_2$) снижается выход алкенов, но не ясно, является ли

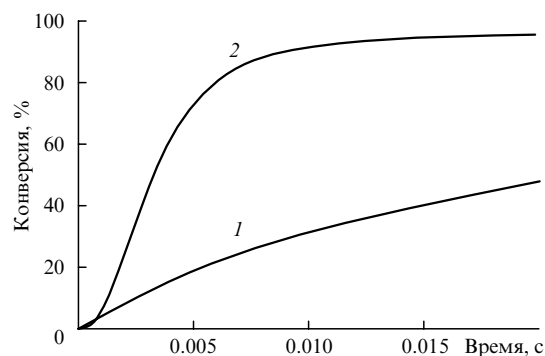


Рис. 24. Расчет зависимости конверсии пропана от времени при газовой пиролизе (1) и окислительном дегидрировании (окислительном пиролизе) (2).⁵³

$C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, 900°C, $p = 1$ атм.

Таблица 3. Сравнение расчетного распределения продуктов^a окислительного и термического пиролиза при конверсии пропана 50% ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, $T = 900^\circ C$, $p = 1$ атм).⁵³

Продукты	Окислительный пиролиз	Пиролиз
CH_4	33.1	52.2
C_2H_2	1.0	1.8
C_2H_4	54.2	55.5
C_2H_6	4.6	2.2
C_3H_4	0.7	0.3
C_3H_6	27.8	37.9
C_4H_6	0.2	0.7
C_4H_8 (см. б)	1.4	1.6
C_5	0.3	0.5
Акролеин и ацетон	1.0	
CH_3CHO ^c	4.7	
CH_3OH	2.2	
CH_2O	13.3	
CO	21.7	
CO_2	2.4	

^a Рассчитано как число молей образовавшегося продукта на 1 моль прореагировавшего пропана; ^b в том числе 0.17% C_4H_{10} ; ^c в том числе 1.7% кетена.

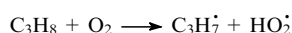
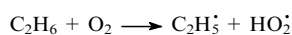
это следствием более высокой температуры или кинетических эффектов.

Определяющую роль газовой реакции при окислительном дегидрировании этана и пропана при температурах $> 600^\circ C$ подтвердило исследование и моделирование кинетики этого процесса.⁵⁵ При этом этан с высокой селективностью превращается в этилен, в то время как CO и CO_2 являются побочными продуктами. При 650°C и времени реакции ~ 2 с газовая конверсия этана и кислорода в их эквимольной смеси составляла 80 и 90% соответственно, а выход этилена достигал 56%. Конверсия пропана достигала 80% при 675°C. Конверсия кислорода в этом случае была ниже. Образующиеся алкены были представлены пропиленом и этиленом (выходы до 16 и до 33% соответственно). В то время как выход этилена монотонно увеличивается с температурой, выход пропилена имеет максимум, показывающий, что пропилен с ростом температуры вступает во вторичные реакции. В качестве продукта пиролиза образуется также в значительном количестве метан, а при температурах выше 650°C образуется до 20% CO . Кинетическое моделирование хорошо описало наблюдаемые экспериментальные резуль-

Таблица 4. Сравнение парциального окисления этана в этилен при миллисекундных временах контакта с катализатором с пиролизом этана.⁵⁶

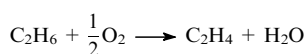
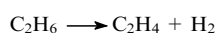
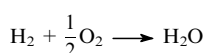
Процесс (катализатор)	Сырье, моль				Селективность по C ₂ H ₄ , %	Конверсия C ₂ H ₆ , %	Время, с
	C ₂ H ₆	O ₂	H ₂	H ₂ O			
Пиролиз	2	0	0	2	85	60	0.1
Парциальное окисление (Pt)	2	1	0	0	64	69	10 ⁻³
Парциальное окисление (Pt–Sn)	2	1	2	0	83	73	10 ⁻³

таты. В частности, подтверждено, что основной эффект добавления кислорода (помимо обеспечения автотермического режима) заключается в активации процесса за счет увеличения скорости зарождения радикалов по реакциям



Показанная в работе³⁸ возможность окислительного дегидрирования в каталитических реакторах с очень малым временем контакта вызвала большой интерес и, соответственно, поток новых работ. В присутствии Pt–Sn-катализатора, нанесенного на пористый блок оксида алюминия, была достигнута селективность образования этилена до ~70% при конверсии этана 70% и кислорода >99%.^{56, 57}

Было установлено, что добавление водорода в поток исходного газа повышает селективность образования алкенов до >85%. Это связано с тем, что водород, окисляющийся легче, чем этан, играет роль «жертвенного топлива», т.е. за счет его окисления обеспечивается необходимое тепло для поддержания автотермического режима процесса. Функция катализатора в такой системе, видимо, заключается в промотировании окисления H₂ до H₂O. При этом резко снижается окисление этана и этилена и, следовательно, образование СО и СО₂. Таким образом, протекание эндотермического процесса дегидрирования C₂H₆ за счет теплоты окисления водорода обеспечивает высокую селективность образования этилена. Водород добавляют в соотношении H₂:O₂ = 2:1, что обеспечивает максимальный разогрев смеси, причем используют водород, образующийся в процессе дегидрирования.



В целом такой процесс является экзотермическим, так как в итоге в нем образуется больше водорода, чем необходимо для выполнения условий автотермичности, и дополнительного топлива не требуется. Катализатор обеспечивает селективное окисление водорода, тогда как пиролиз этана происходит в газовой фазе, т.е. это типично гомогенно-гетерогенный процесс. Такая же высокая селективность при такой же конверсии этана достигается очень быстрым внешним нагревом этана.

Детальный механизм процесса еще обсуждается, однако авторы работ^{56, 57} отмечают, что время, необходимое для достижения наблюдаемой конверсии этана, меньше времени, необходимого для достижения такой же конверсии в случае гомогенного пиролиза при достигаемой температуре газа. В связи с этим сделано предположение, что дегидрирование

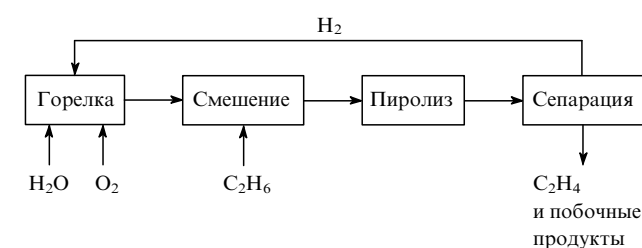
этана протекает как в газовой фазе, так и на поверхности катализатора. Но более вероятно, что высокая конверсия при коротких временах контакта объясняется заметным выходом в газовую фазу активных радикалов, генерируемых на поверхности катализатора.

Подобная организация процесса дает много преимуществ. С экологической точки зрения, использование в качестве источника тепла реакции окисления водорода вместо углеводорода снижает образование парниковых газов. А использование чистого кислорода снижает образование NO_x. Реактор значительно меньше и проще, чем обычные печи пиролиза, а благодаря более высокой температуре селективность достигает 85% при конверсии этана 70%. Сравнение такого метода парциального окисления этана в этилен с пиролизом этана дано в табл. 4.

В качестве модификации гомогенно-гетерогенной технологии предложена чисто гомогенная система, в которой этан инжектируется непосредственно в диффузионное пламя водородной горелки.⁶ Это исключает проблемы с отравлением катализатора и повышает безопасность процесса, так как для создания диффузионного пламени водорода требуется обычная горелка с раздельной подачей водорода, этана и кислорода. Понижение температуры процесса до оптимального для пиролиза этана значения может быть достигнуто одновременной подачей в систему пара. Теоретические оценки показывают, что при этом высокая селективность образования этилена (>85%) может достигаться при конверсии этана >70%. Потенциальные преимущества такого процесса (рис. 25), прежде всего, в высокой эффективности теплопередачи и в отсутствии потерь сырья на образование оксидов углерода.

В последнее время было опубликовано большое число работ, выполненных с применением данной методики и различных катализаторов (Pt–Sn, Pt–Rh и др.).⁸ В качестве «жертвенного топлива», помимо H₂, используют также СО или синтез-газ, добавляемые к реагентам.

Согласно представлениям, сформировавшимся в работах последнего периода, образование этилена в присутствии катализатора протекает в две стадии. Сначала часть этана (или добавленного «жертвенного топлива») окисляется на

**Рис. 25.** Схема процесса гомогенного окислительного дегидрирования этана.⁶

катализаторе до CO и H₂ или CO₂ и H₂O, а затем уже протекает некаталитический газофазный термический крекинг оставшегося этана с образованием этилена.

Исследование оптимальных с этой точки зрения катализаторов для окислительного дегидрирования этана в условиях кратковременного катализа было проведено в работе⁵⁸. Использовали монолитные блоки из кордиерита, покрытые γ -Al₂O₃, с нанесенными на поверхность катализаторами Pt–Sn и LaMnO₃. Оказалось, что газофазные реакции действительно играют важную роль в этой системе. При температурах >800°C результаты, полученные в отсутствие катализатора, даже превосходят полученные с использованием Pt–Sn/Al₂O₃: достигнута более высокая конверсия этана, хотя и при более низкой селективности. Во всех экспериментах как с катализатором, так и без него основными побочными продуктами были CO, CO₂, H₂, H₂O и CH₄. Во всех экспериментах находили также ацетилен, селективность образования которого достигала 4.8% при почти полной конверсии этана (при $T = 900^\circ\text{C}$, C₂H₆:O₂:H₂ = 2:1:2). Обнаруживали также углеводороды C₃–C₅.

Как и ожидалось, конверсия кислорода выше в присутствии Pt–Sn/Al₂O₃, чем без катализатора. Тем не менее конверсия кислорода ни при каких условиях не была полной и никогда не превышала 96%. По предположению авторов, причина в том, что не весь газ контактирует с катализатором, а частично проскакивает мимо. Кроме того, было установлено, что ни кордиерит, ни оксид алюминия не могут рассматриваться как инертные поверхности. Селективность образования этилена на α -Al₂O₃ была выше, чем на γ -Al₂O₃, но ниже, чем на кордиерите. Присутствие водорода заметно повышало селективность образования этилена, снижало образование CO и повышало выход воды.

Результаты этой работы не оставляют сомнений в том, что газофазные реакции играют важнейшую роль в указанной системе, обеспечивая основную часть этилена. Однако эксперименты свидетельствуют, что катализатор также, прямо или косвенно, вносит некоторый вклад в образование этилена.

Сравнение двух использованных катализаторов показало, что при всех температурах в диапазоне 600–900°C и соотношении C₂H₆:O₂:H₂ = 4:1:2 они дают практически одинаковую конверсию, но селективность образования этилена много выше на Pt–Sn/Al₂O₃. Катализатор LaMnO₃ был более активен в образовании продуктов полной конверсии и давал больший выход CO₂. Это позволяет сделать вывод, что Pt–Sn является более эффективным катализатором окисления H₂, чем LaMnO₃, который более склонен к глубокому окислению углеводородов даже в присутствии водорода в значительной концентрации. Сравнение трех типов катализаторов в этой системе приведено на рис. 26.

В условиях кратковременного контакта с катализатором исследовали также окискрекинг более тяжелых углеводородов.^{40, 59} В то время как этан распадается с образованием этилена, метана и CO, пропан, *n*-бутан, *n*-пентан и гексан в основном подвергаются крекингу с образованием пропилена и этилена (а также метана и CO_x), а не дегидрированию. Однако в целом выход алкенов низкий. В этих экспериментах катализатор играет роль инициатора, генерирующего образование алкильных радикалов, которые затем превращаются в газовой фазе в алкены.

Технологический и экономический анализ перспектив промышленного окискрекинга этана и пропана в условиях кратковременного (миллисекундного) контакта с катализатором был сделан сотрудниками компании Шелл.⁶⁰ Эксперименты проводили в кварцевом реакторе с внутренним

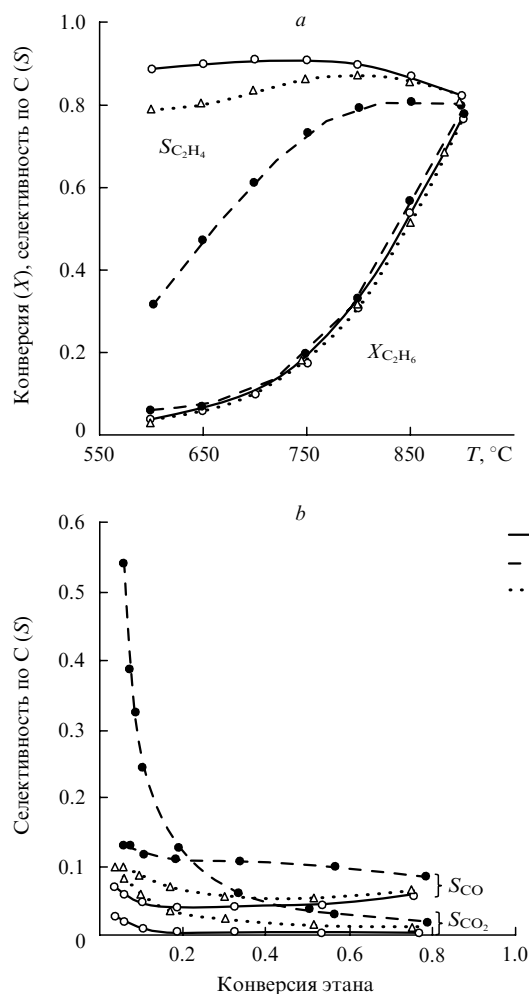


Рис. 26. Температурные зависимости (а) и взаимосвязь (б) конверсии этана (X) и селективности образования продуктов (S) для трех типов катализаторов: 1% Pt–2% Sn (1), LaMnO₃ (2) и 1% Pt–2% Sn–LaMnO₃ (3).⁵⁸ C₂H₆:O₂:H₂ = 4:1:2.

диаметром 11 мм и длиной 150 мм, внутри которого был помещен нанесенный металлический катализатор, работающий в автотермическом режиме при температуре 950–1100°C и давлении 2.5 бар. Свободный объем реактора после катализатора составлял ~8 мл. В реактор подавали хорошо перемешанную смесь углеводорода и кислорода при молярном соотношении O₂:C_n < 0.8 и линейной скорости 4–12 см·с^{–1}. Обычно углеводородным сырьем служил этан, хотя проводили эксперименты и с метаном, изобутиленом, пропиленом и бутиленами. Типичное время пребывания реагентов в зоне катализатора составляло 5–15 мс, а в пустом объеме после катализатора — 150–500 мс. Реакцию запускали, разогревая катализатор ИК-лампой мощностью 150 Вт.

В этих экспериментах основными продуктами превращения этана были этилен и CO_x. Максимальный выход этилена достигал 47% на катализаторе на основе Pt при соотношении O₂:C_n = 0.6–0.7. Отметим, что, хотя выход этилена сильно зависел от типа катализатора и соотношения O₂:C_n, наблюдалась очень четкая корреляция селективности образования этилена и конверсии этана. Снижение селективности образования этилена с ростом конверсии этана компенсируется повышением селективности образования метана (рис. 27).

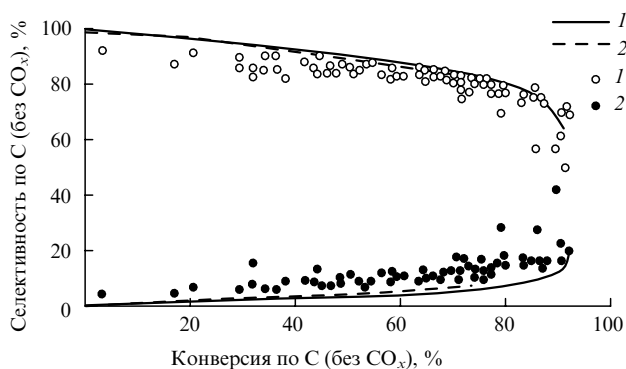


Рис. 27. Зависимости селективности образования этилена (1) и метана (2) от конверсии этана на различных Pt-содержащих катализаторах.⁶⁰ Линии — результат расчета для $p = 2$ бар и $T = 900$ (1) и 850°C (2).

Помимо указанных продуктов, наблюдали также образование ацетилена (0–12%) и C_3 -углеводородов (2–10%).

На основании своих исследований авторы делают вывод, что образование этилена в этих условиях происходит в две стадии. Сначала протекает экзотермическая реакция окисления части исходного газа до CO и H_2 или CO_2 и H_2O , а затем следует эндотермическая стадия термического крекинга оставшегося этана в этилен. Роль катализатора, по-видимому, ограничивается иницированием экзотермической реакции окисления и определяет количество выделяемого тепла в зависимости от соотношения селективности процессов глубокого (до CO_2 и H_2O) и парциального (до CO и H_2) окисления. Последнее включает также протекающие при этом реакции водяного газа и паровой конверсии. Катализатор, видимо, не влияет в сколь-нибудь значительной степени на последующий процесс крекинга.

Подача воды подавляет крекинг этана, снижая выход этилена за счет поглощения тепла на ее испарение и протекающей реакции парового риформинга. Из экспериментов с повышением давления с 2 до 4 бар был сделан вывод, что давление, по-видимому, не оказывает существенного влияния на реакцию каталитического горения, но понижает селективность крекинга в этилен. Однако проведенный на основе полученных результатов анализ потенциального экономического эффекта, который могло бы дать промышленное внедрение данной технологии, показал, что он будет на уровне всего 2–3% относительно затрат при промышленной реализации традиционного процесса пиролиза. Это слишком мало для оправдания затрат на разработку новой технологии и риска ее коммерциализации. При этом капиталовложения, сэкономленные на реакторе окискрекинга, который меньше и дешевле, чем печь пиролиза, в значительной степени будут поглощены строительством завода по разделению воздуха.⁶⁰

Из последних работ по получению алкенов каталитическим парциальным окислением этана и пропана можно отметить исследование⁶¹, в котором сообщается о суммарном выходе этилена и ацетилена > 68% при кратковременном катализе допированным Pt/LaMnO_3 при селективности > 80%.

В целом, на основании многочисленных экспериментальных результатов и результатов компьютерного моделирования с использованием гомогенных кинетических моделей можно сделать вполне определенный вывод об общем характере протекания процессов кратковременного катализа парциального окисления легких алканов. При кратковременном

контакте с катализатором происходит глубокое окисление части алканов с образованием CO_2 и H_2O и выделением большого количества тепла. Конверсия остальной части алканов происходит при высокой температуре в гомогенных условиях, что и определяет состав образующихся продуктов.

5. Сравнение гетерогенного и гомогенного оксипиролиза алканов C_2 – C_4

Описано большое количество каталитических систем, активных в реакциях оксипиролиза при температурах от 350 до $\sim 1000^\circ\text{C}$.⁶² Однако практически во всех работах отмечается активное протекание газозафазного процесса при температурах $> 600^\circ\text{C}$. При оптимальных условиях некаталитическая реакция дегидрирования этана протекала настолько эффективно, что при 600°C и соотношении этан:воздух = 1:2 конверсия этана достигала 45% при селективности образования этилена 73.7% и его выходе 33%.⁴⁸ Авторы специально отмечают, что при сопоставимых условиях столь высокого выхода не давал ни один из исследованных ими катализаторов. Аналогичный вывод сделан этими же авторами и в отношении реакции дегидрирования пропана: селективность образования пропилена в каталитической реакции никогда не превышала значений, полученных при такой же конверсии пропана в отсутствие катализатора.⁴⁹

Авторы работы⁶³ при сравнении пиролиза и оксидегидрирования n -бутана установили, что при оптимальных условиях некаталитическая реакция может быть очень эффективной и селективной. При 580°C и времени пребывания в реакторе 1.8 с конверсия n -бутана достигала 90%, а полная селективность по алкенам C_2 – C_4 превышала 55%. На основании экспериментальных результатов авторы пришли к выводу, что роль кислорода в механизме конверсии бутана не ограничивается стадией зарождения радикалов, он принимает участие и в стадиях продолжения цепи.

Среди последующих работ можно отметить сопоставление⁶⁴ термического крекинга этана и его окислительной конверсии в этилен при следующих условиях: 600 – 850°C , отношение $\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 0$ – 0.2 ; отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6 = 0$ – 3.3 ; объемная скорость подачи реагентов (GHSV) 2000 – 11000 ч^{-1} . Присутствие небольшого количества кислорода при некаталитическом окискрекинге этана не только повышает общую конверсию последнего, но и его конверсию за счет чисто термического крекинга. При этом сокращается время, необходимое для достижения такой же конверсии при термическом крекинге. Поскольку в этих условиях окислительный и термический крекинг протекают параллельно, резко повышается термическая эффективность процесса, значительно снижается потребность в подводе внешней энергии. За счет выбора условий проведения процесса, прежде всего температуры и отношения $\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_6$, процесс можно сделать экзотермическим. Кроме того, при добавлении кислорода в реакционные газы не наблюдали образования сажи или смолообразных продуктов. На рис. 28 представлены зависимости конверсии исходных реагентов и селективности образования основных продуктов от температуры и отношения $\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_6$. Отмечено, что присутствие металлического сплава инконель 800 (Inconel 800) не оказывало заметного влияния на селективность образования этилена и более тяжелых алкенов, а также на образование сажи.

Было проведено⁶⁵ детальное сопоставление термического и окислительного пиролиза этана в условиях, максимально приближенных к промышленным (время контакта 0.1 – 0.4 с, температура 1173 K , давление 1.4 атм , соотношение пар:этан = $0.3\text{ кг (H}_2\text{O)} \cdot \text{кг}^{-1} (\text{C}_2\text{H}_6)$). В этом исследова-

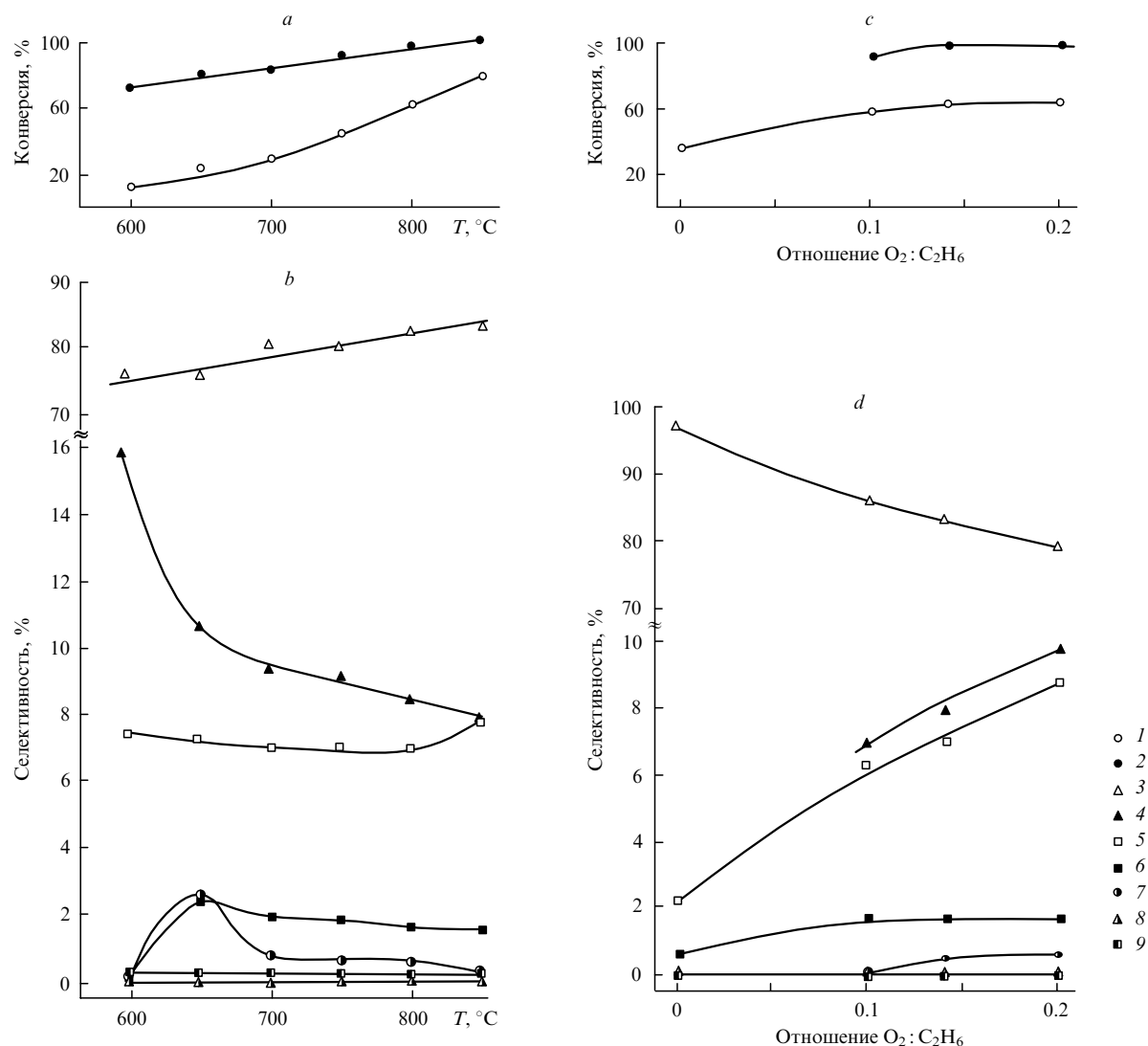


Рис. 28. Зависимости конверсии исходных реагентов (этана и O₂) и селективности образования основных продуктов от температуры (O₂:C₂H₆ = 0.14; H₂O:C₂H₆ = 1.0; GHSV = 7370 ч⁻¹) (a, b) и отношения O₂:C₂H₆ (T = 800°C; H₂O:C₂H₆ = 1.0; GHSV = 7370 ч⁻¹) (c, d).⁶⁴

Исходные реагенты: этан (1), O₂ (2); продукты: этилен (3), CO (4), метан (5), пропилен (6), алканы C₃+ (7), бутилен (8), CO₂ (9).

нии использовали нагреваемые реакторы из плотного спеченного α -Al₂O₃ (корунда) и нержавеющей стали (Incoloy 800) с внутренним диаметром 8.0 мм и длиной 265 мм. С увеличением времени контакта конверсия этана и выход этилена и большинства других продуктов увеличивались, выходя на плато при временах > 0.2 с. Однако из-за повышения выхода CH₄ с увеличением времени контакта селективность образования этилена снижалась. Поэтому в экспериментах было выбрано время 0.2 с. Конверсия кислорода во всех экспериментах была полной.

Разбавление паром (0.2–0.5 кг (H₂O)·кг⁻¹ (этана)) не оказывало заметного влияния на результаты, поэтому в экспериментах было принято соотношение пара 0.3, обычное для промышленных установок. И конверсия этана, и выход этилена увеличивались с температурой (рис. 29). Более высокие температуры приводили к значительному увеличению выхода метана и ацетилена и в меньшей степени — монооксида углерода и пропилена. Наблюдалось небольшое уменьшение выхода пропана. Так как при температурах > 1173 К заметно снижается селективность образования этилена, эта температура рассматривается как оптимальная.

При повышении концентрации кислорода увеличивается конверсия этана и лишь незначительно снижается выход этилена при концентрации кислорода > 5% (рис. 30). Практически весь кислород, реагируя, превращается в CO, что объясняет пропорциональное увеличение выхода CO и снижение селективности образования этилена с увеличением содержания кислорода. В то же время содержание кислорода практически не влияет на выход ацетилена, пропана и пропилена; CO₂ был обнаружен только в следовых количествах (не более 0.3 мас.%).

При увеличении концентрации кислорода с 0 до 15% выделяемое при окислении тепло позволяло снизить температуру нагрева реактора примерно на 60 градусов. Но на выходы продуктов, за исключением монооксида углерода и воды, добавление кислорода практически не влияло. Анализ побочных продуктов показал, что выход ацетилена обычно не превышал 1 мас.% и только при максимальной температуре экспериментов (1273 К) достигал 3 мас.%. Выход пропилена составлял ~1 мас.% и практически не зависел от времени проведения реакции, температуры и концентрации кислорода. Выход пропана во всех экспериментах был

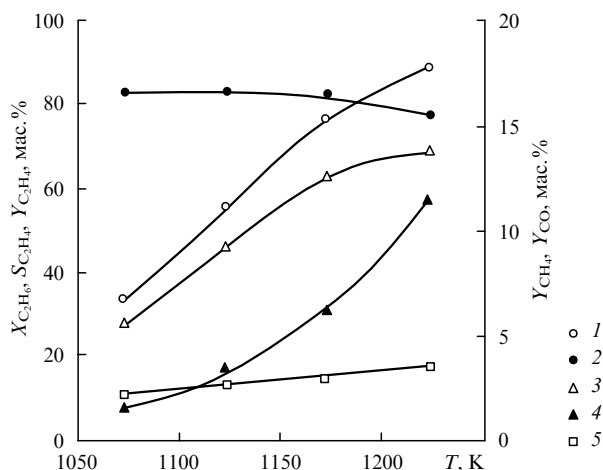


Рис. 29. Зависимости конверсии этана (X), селективности образования (S) и выхода (Y) продуктов от температуры в корундовом реакторе ($p = 1.4$ атм, $[O_2] = 5\%$, $t = 0.2$ с, отношение пар: этан = 0.3).⁶⁵

1 — $X_{C_2H_6}$, 2 — $S_{C_2H_4}$, 3 — $Y_{C_2H_4}$, 4 — $Y_{C_2H_6}$, 5 — Y_{CO} .

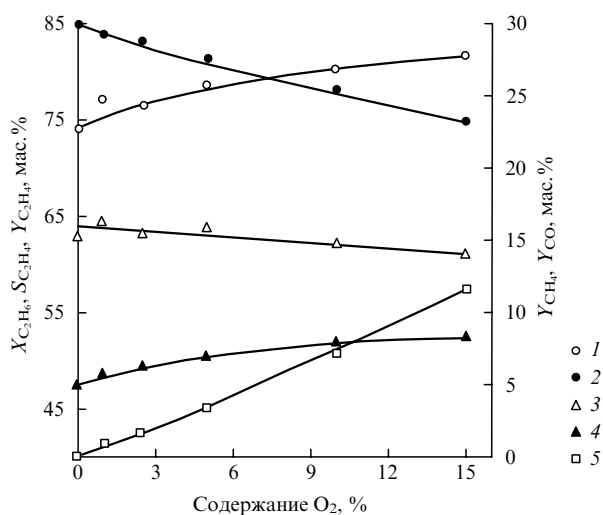


Рис. 30. Зависимости конверсии этана (X), селективности образования (S) и выхода (Y) продуктов в корундовом реакторе от содержания кислорода ($p = 1.4$ атм, $T = 1173$ К, $t = 0.2$ с, отношение пар: этан = 0.3).⁶⁵

1 — $X_{C_2H_6}$, 2 — $S_{C_2H_4}$, 3 — $Y_{C_2H_4}$, 4 — $Y_{C_2H_6}$, 5 — Y_{CO} .

< 0.5 мас.%. Максимальный выход бутенов достигал 2 мас.%. Выход C_5 -продуктов был от 0.1 до 0.5 мас.%, а C_6+ — от 0.1 до 2 мас.%. В целом их выход возрастал с увеличением температуры, но не зависел от содержания кислорода. Образования оксигенов не наблюдали. Конверсия этана и выход этилена в реакторе из нержавеющей стали (Incoloy 800) были на $\sim 5\%$ ниже значений, полученных в аналогичных условиях в корундовом реакторе.

Хотя специально отмечено, что конверсия кислорода во всех экспериментах была полной, экспериментальные результаты и моделирование процесса позволяют сделать вывод, что реакция окисления не завершается в узкой зоне в начале реактора, а протекает на протяжении его значительной части. Было сделано заключение о возможности за счет добавления кислорода увеличить конверсию этана на 10–20% за один проход (до 68.8–80.9 мас.% по сравнению

с обычными 60–65%) и выход этилена более чем на 5% (с 55.2 до 60.4 мас.%) в промышленных установках пиролиза. Однако это увеличение выхода этилена достигается за счет снижения селективности его образования с 80.2 до 74.7 мас.%.⁶⁵

Сравнительное исследование каталитического и некаталитического окислительного дегидрирования этана в этилен при температурах 600–800°C и отношении $C_2H_6 : O_2$ от 2 до 8 проведено в работе⁶⁶. В качестве катализатора использовали $SrLaNdO_x$. Хотя обычно границей между газозным и каталитическим процессом считается 600°C, в данной работе при небольшом свободном объеме реактора вплоть до 700°C вклад газозного процесса по сравнению с каталитическим процессом, который при этой температуре обеспечивал наивысший выход этилена (46%) при селективности 71%, был незначительным. Выше этой температуры газозный процесс уже становился определяющим, обеспечивая выход этилена 46% (селективность 66%) при 750°C и 53% (селективность 65%) при 800°C. При этих температурах конверсия этана достигала 60–80%, несмотря на небольшое время реакции (0.2 с). Таким образом, присутствие катализатора снижало температуру достижения максимального выхода примерно на 50 градусов, но давало более низкое его значение (рис. 31).

Основное различие между гетерогенным и гомогенным процессами в распределении продуктов было связано с незначительным образованием диоксида углерода в гомогенной реакции. Это отмечено в подавляющем большинстве работ и является весомым аргументом в пользу образования CO_2 в таких условиях преимущественно в гетерофазных процессах. Другое важное отличие состоит в том, что при каталитическом процессе селективность образования этилена растет с увеличением конверсии этана, в то время как в газозном процессе она максимальна при низкой конверсии (рис. 32).

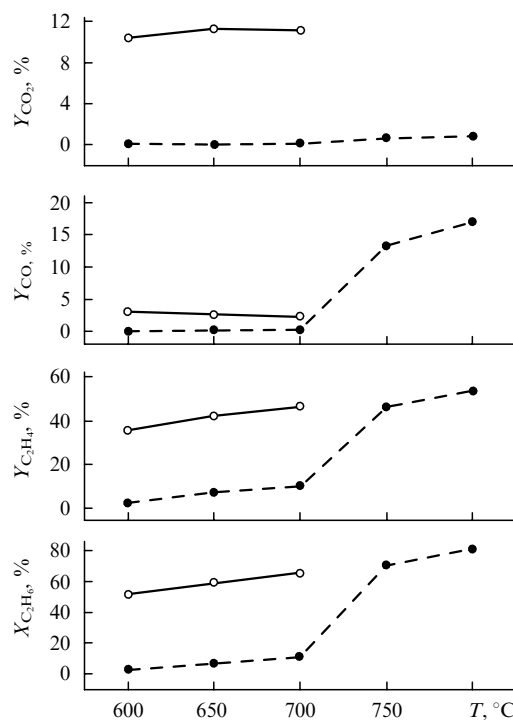


Рис. 31. Влияние температуры на конверсию этана и выход C_2H_4 , CO и CO_2 в присутствии (1) и в отсутствие (2) катализатора $SrLaNdO_x$ ($C_2H_6 : O_2 : H_2O = 2 : 1 : 1.5$, расход реагентов — 60 мл·мин⁻¹).⁶⁶

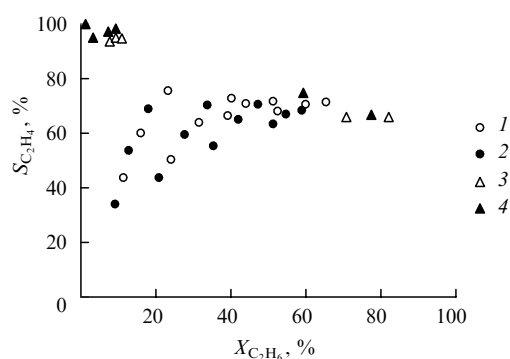


Рис. 32. Зависимости селективности образования этилена от конверсии этана в каталитическом (1, 2) и некаталитическом (3, 4) процессах.⁶⁶

1, 3 — без добавления водяного пара; 2, 4 — с добавлением 30% водяного пара.

Таким образом, в газофазном процессе, в отличие от каталитического, этилен является первичным продуктом конверсии. Кроме того, полная конверсия кислорода в каталитическом процессе достигается уже при 600°C, в то время как в газофазном даже при 750°C она составляет лишь 80%. Но механизм конверсии кислорода и роль поверхности в этом пока неясны.

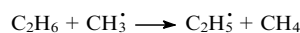
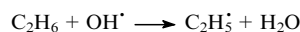
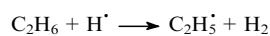
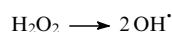
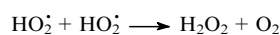
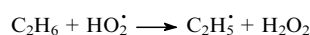
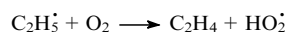
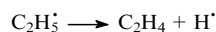
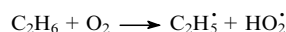
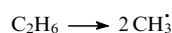
Добавление 30% водяного пара в реакционную смесь слабо влияло как на каталитический, так и на газофазный процесс (см. рис. 32). В присутствии пара лишь немного (на 5–10%) увеличивалась конверсия этана, в основном за счет увеличения образования СО. Селективность образования этилена при этом оставалась практически постоянной. Таким образом, добавление пара приводит лишь к увеличению вклада парового риформинга, который, тем не менее, остается незначительным по сравнению с окислительным дегидрированием.

Исследовано⁶⁷ гомогенное и гетерогенное (на катализаторе 20 мас.% MoO₃/Al₂O₃) окислительное и термическое дегидрирование этана с применением метода температурно-программированной реакции. Эксперименты проводили в струевых условиях при постоянной скорости повышения температуры 15 град·мин⁻¹ вплоть до 700°C. Продукты реакции анализировали методом масс-спектрометрии. Авторы исходили из того, что на нанесенных на Al₂O₃ молибденовых катализаторах реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса–ван Кревелена, в соответствии с которым катализатор восстанавливается алканом с удалением решеточного кислорода и последующим реокислением восстановленного катализатора молекулярным кислородом. Из-за низкой реакционной способности алкана активация связи С–Н происходит только при высоких температурах и является лимитирующей стадией всего процесса. На дальнейших стадиях активную роль играют гомогенные процессы, чрезвычайно селективные в образовании алкенов, но общий выход алкенов в значительной степени может зависеть от их последующего окисления. Поэтому одной из задач работы было установить вклад этого процесса. Для исключения вторичных процессов работали с сильно разбавленными смесями: по 2% углеводорода и кислорода в гелии. Время пребывания реагентов в пустом реакторе при стандартных условиях (20°C, 1 атм) составляло ~6 с.

Как и в большинстве других работ, газофазное окислительное дегидрирование этана наблюдалось только начиная с 650°C с одновременным образованием почти одинаковых

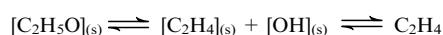
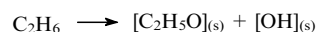
количеств C₂H₄ и H₂. Кроме того, при 655°C детектировали СО и H₂O, а также в меньших количествах CH₄ и СО₂. Одновременно снижался сигнал O₂, что указывает на участие кислорода в газофазной реакции. Газофазное оксидегидрирование было чрезвычайно селективным по этилену; селективность его образования при низкой конверсии этана превышала 95% и оставалась >60% при конверсии этана вплоть до 80% (при 700°C). Основным побочный продукт — СО, по-видимому, образуется во вторичных реакциях окисления алкена, так как его селективность увеличивалась с конверсией. Небольшая селективность образования СО₂ (<2%) почти не изменялась при увеличении температуры и конверсии. По мнению авторов, это свидетельствует о его образовании при глубоком окислении этана на начальной стадии. Однако, по нашему мнению, более вероятно его непрерывное образование в гетерогенных процессах на поверхности реактора.

Радикальный механизм газофазного окислительного дегидрирования этана обсуждался во многих работах. Образование основных продуктов может быть объяснено следующими реакциями:⁶⁷



Кроме того, протекают реакции рекомбинации радикалов и последующего окисления образующихся этилена и водорода, в основном до СО и H₂O.

Сопоставление газофазного процесса с экспериментами в присутствии катализатора MoO₃/Al₂O₃ показало,⁶⁷ что каталитический процесс начинается при более низкой температуре (на ~160 градусов). Как и в газофазном процессе, первичным продуктом оксидегидрирования этана был этилен, который, однако, в этих условиях при температурах до 600°C почти полностью окисляется до СО. Задержка в появлении СО₂ по сравнению с СО указывает на то, что СО₂ является продуктом окисления СО. Тот факт, что окисление СО в СО₂ не наблюдается в газофазном процессе, означает, что оно полностью обязано каталитическому процессу. При 700°C конверсия этана достигала 75% и, по-видимому, была ограничена только полной конверсией кислорода. При этом селективность образования C₂H₄, СО и СО₂ составляла 52, 26 и 22% соответственно. Авторы предполагают, что активация этана на катализаторе происходит с образованием поверхностного этоксида, превращения которого приводят к основным продуктам реакции в области температур до 650°C:



Согласно представленной схеме, увеличение количества этилена в газовой фазе с возрастанием конверсии этана приводит к смещению равновесия реакции влево и окислению части этилена до поверхностных формиатов и ацетатов, которые, в свою очередь, являются предшественниками образования CO_x . Таким образом, этильные радикалы, которые образуются на катализаторе, могут либо десорбироваться в газовую фазу, чему благоприятствует увеличение температуры, и претерпевать радикально-цепные превращения, либо реагировать на поверхности с образованием эпоксидов, которые распадаются до этилена или дальше окисляются до CO_x .

Авторы работы⁶⁷ исследовали также гомогенное и гетерогенное окисление основного продукта дегидрирования — этилена. Измеримая конверсия этилена в гомогенном процессе наблюдалась только при температурах $> 670^\circ\text{C}$, т.е. более высоких, чем для этана. Это согласуется с известными данными о высокой стабильности этилена, отличающей его от более тяжелых алкенов, которые обычно более реакционноспособны, чем соответствующие алканы. Конверсия этилена при температурах $> 670^\circ\text{C}$ сопровождается образованием в основном CO и H_2O и в меньшей степени H_2 , CH_4 и CO_2 . Таким образом, основная протекающая при этом реакция — окисление этилена до CO с селективностью почти 90%. Поскольку при 700°C скорость расхода этана вдвое превышала скорость расхода этилена, именно более высокая термическая стабильность этилена обеспечивала его высокий выход в газофазном процессе. Напротив, в каталитическом процессе этилен легко реагировал с O_2 уже при 290°C , т.е. на 200 градусов ниже температуры, необходимой для активации этана. Таким образом, снижение селективности образования этилена при каталитическом оксидегидрировании этана обусловлено, главным образом, его последующим гетерогенным окислением. Авторы обсуждают механизм этого процесса и возможную роль в нем решеточного и газофазного кислорода. По их мнению, решеточный кислород селективно активирует этан, но слабо взаимодействует с этиленом. В присутствии же газофазного кислорода на поверхности катализатора образуются более лабильные формы адсорбированного кислорода, ответственные за быстрое разложение этилена, скорость которого в этом случае превышает скорость разложения этана и приводит к низкой селективности его образования.

Важное наблюдение, сделанное в данной работе, заключается в том, что в гомогенном процессе и в отсутствие кислорода, и в его присутствии первичный путь образования этилена — пиролиз этана на этилен и водород. Авторы провели сравнительное исследование термического пиролиза этана в этих же условиях. При бескислородном пиролизе, который начинался при 610°C , было отмечено интенсивное сажеобразование и, соответственно, более высокий выход водорода относительно выхода этилена. Небольшой выход метана (селективность $< 1\%$) и более тяжелых углеводородов (селективность $< 0.9\%$), наблюдавшийся при 670°C , может быть приписан незначительному вкладу реакции термического крекинга этана. Скорость всех реакций растет с температурой, и при 700°C конверсия этана достигает 44%. Не было обнаружено никаких вторичных реакций, что подтверждает высокую стабильность этилена в газовой фазе. Специальными экспериментами было показано, что вплоть до 700°C в отсутствие кислорода не наблюдается заметного пиролиза этилена, что соответствует более высокой энергии активации его термического распада по сравнению с энергией активации термического распада этана и объясняет высокий выход этилена при термическом пиролизе.

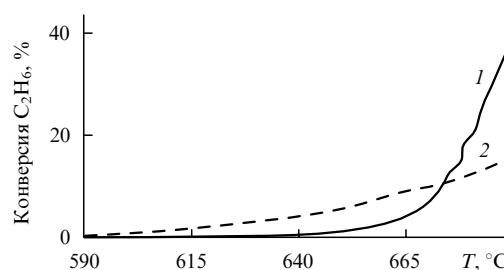


Рис. 33. Сравнение термической конверсии этана в присутствии (1) и в отсутствие кислорода (2).⁶⁷

Интересно, что процесс дегидрирования этана в отсутствие кислорода начинается при температуре на 40 градусов ниже, чем в его присутствии (рис. 33). Фактически, можно говорить о небольшом ингибирующем эффекте кислорода на начальной стадии реакции. Однако в дальнейшем кислород значительно повышает конверсию, которая в его присутствии при 700°C достигает 75%, в то время как без кислорода — только 44%.

Сложный эффект воздействия кислорода на процесс дегидрирования связан, с одной стороны, с ускорением зарождения радикалов за счет его взаимодействия с этаном, а с другой — с взаимодействием кислорода с этильными радикалами с образованием этилена и малоактивного радикала $\text{HO}_2^\cdot$, приводящего в основном к обрыву цепи на стенке реактора. Однако при высокой интенсивности генерирования радикалов становится уже существенной гомогенная рекомбинация радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ с последующим образованием активных радикалов $\text{OH}^\cdot$ и соответствующим ускорением процесса. Аналогичный эффект наблюдали и при окислительном пиролизе пропана.²⁶

Проведено⁶⁸ сопоставление газофазной окислительной конверсии пропана в алкены при атмосферном давлении с каталитической конверсией на промотированном литием оксиде магния (Li-MgO). Увеличение концентрации пропана в пустом реакторе приводило к экспоненциальному увеличению выхода всех продуктов (рис. 34). Таким образом, кажущийся порядок реакции увеличивался с ростом давления пропана. При парциальном давлении пропана < 0.2 бар образования CO и H_2 не наблюдалось.

Зависимость скорости образования продуктов от парциального давления кислорода в пустом реакторе (рис. 35) и

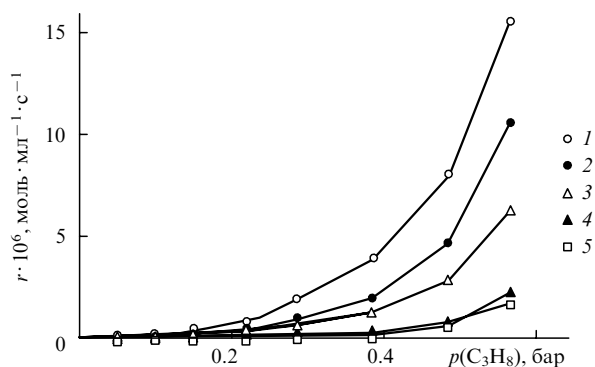


Рис. 34. Зависимости скорости образования (r) продуктов окислительной конверсии пропана в пустом реакторе от парциального давления пропана.⁶⁸

$p(\text{CO}_2) = 0.02$ бар; $p(\text{O}_2) = 0.14$ бар; $T = 600^\circ\text{C}$; расход реагентов $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, объем цилиндрического реактора 0.25 мл . 1 — пропилен, 2 — этилен, 3 — метан, 4 — CO , 5 — H_2 .

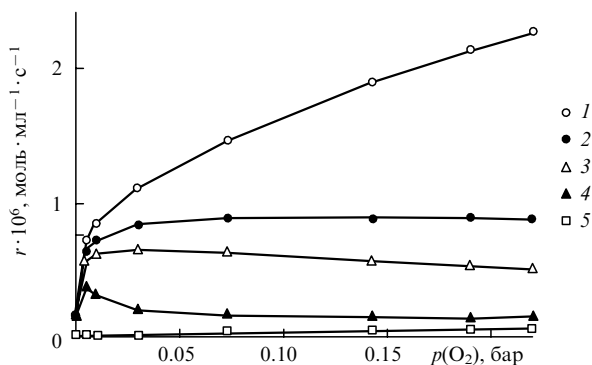


Рис. 35. Зависимости скорости образования (r) продуктов окислительной конверсии пропана в пустом реакторе от парциального давления кислорода.⁶⁸
 $p(\text{CO}_2) = 0.02$ бар; $p(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.28$ бар; $T = 600^\circ\text{C}$; расход реагентов $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, объем цилиндрического реактора 0.25 мл.
 1 — пропилен, 2 — этилен, 3 — метан, 4 — H_2 , 5 — CO .

в присутствии катализатора была одинакова. В обоих случаях наблюдается быстрый рост скорости пиролиза при низких концентрациях кислорода, однако без катализатора скорость образования CO в четыре раза ниже.

Если в присутствии катализатора зависимость конверсии пропана от времени реакции линейна, то в пустом реакторе при небольших временах конверсия растет экспоненциально, а в целом зависимость имеет S-образный вид из-за выработки кислорода (рис. 36). Таким образом, при определенных условиях конверсия в пустом реакторе выше, чем в реакторе с катализатором. Сильно ингибирующий каталитическую реакцию CO_2 не оказывал никакого влияния на газофазный процесс.

Окислительный пиролиз этана исследовали⁶⁹ также в условиях адиабатического сжатия (максимальная степень сжатия от 16 до 57) за время $\sim 1\text{--}5$ мс при начальной температуре 120°C и начальном давлении 1 атм в сильно разбавленной смеси (2% C_2H_6 , 0.35–1.05% O_2 , остальное N_2). При импульсном нагреве до температуры $\sim 1090^\circ\text{C}$ конверсия этана за время порядка миллисекунды была сопоставима с конверсией в промышленных реакторах за большие времена и составляла 62%. При этом селективность образования этилена составляла 75%. Основными продуктами были этилен и водород, наиболее значимыми побочными продуктами — монооксид

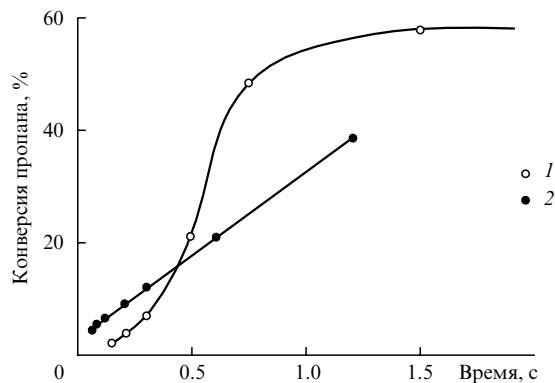


Рис. 36. Зависимости конверсии пропана от времени реакции в пустом реакторе (1) и в присутствии катализатора (2).⁶⁸
 $p(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.28$ бар; $p(\text{O}_2) = 0.14$ бар; $T = 600^\circ\text{C}$; расход реагентов $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, объем цилиндрического реактора 0.25 мл.

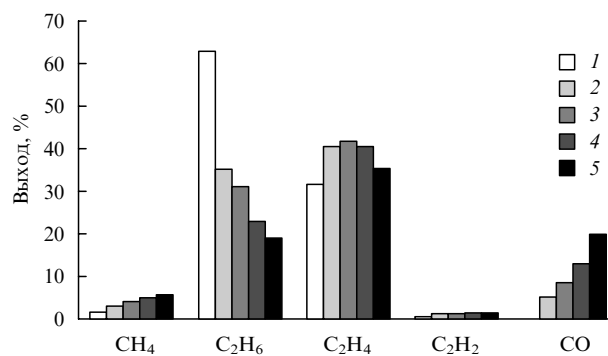


Рис. 37. Влияние добавок кислорода на выход продуктов окислительного пиролиза этана в реакторе адиабатического сжатия.⁶⁹
 Смесь: 2% C_2H_6 , 0–1.05% O_2 , остальное N_2 . $T_{\text{нач}} = 120^\circ\text{C}$, $p_{\text{нач}} = 1$ атм, $T_{\text{макс}} = 1050^\circ\text{C}$, $p_{\text{макс}} = 120$ атм. Начальная концентрация кислорода (отношение $\text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_6$): 0 (0) (1); 0.35 (0.175) (2); 0.53 (0.263) (3); 0.70 (0.35) (4); 1.05 (0.525) (5).

углерода и метан. Сравнение данных, полученных в сопоставимых условиях, показывает, что добавки кислорода наряду с увеличением конверсии этана (снижением температуры достижения аналогичной конверсии на 60–90 градусов) приводят к уменьшению селективности образования этилена и увеличению селективности образования CO и CH_4 (рис. 37). Выход этилена при этом проходит через максимум. Среди продуктов окислительного пиролиза практически отсутствуют диоксид углерода и сажа.

Таким образом, сравнение гетерогенного и гомогенного окислительного пиролиза алканов $\text{C}_2\text{--C}_4$ показывает, что с повышением температуры наблюдается достаточно резкий переход от гетерогенного процесса к гомогенному, сопровождающийся соответствующим изменением состава продуктов, в первую очередь снижением селективности образования CO_2 и повышением селективности образования этилена.

IV. Окислительный пиролиз алканов $\text{C}_5\text{--C}_6$

Оксикрекинг алканов C_5+ привлекает в настоящее время большое внимание как потенциальный источник ценных химических продуктов, прежде всего алкенов, альтернативный сложному и энергетически напряженному процессу их пиролиза.^{70–73} В основном рассматривается каталитический окислительный крекинг (Catalytic Oxidative Cracking, COC), привлекательность которого по сравнению с пиролизом обусловлена следующими факторами: 1) снижением интенсивности теплоподвода и возможностью проведения процесса в автотермическом режиме; 2) смещением равновесия между алканами и алкенами в сторону большего выхода алкенов; 3) ускорением радикально-цепного процесса в газовой фазе; 4) снижением сажеобразования. Однако создание эффективных катализаторов для такого процесса — достаточно сложная задача. Наряду с катализом основного процесса необходимо одновременно предотвратить дальнейшее окисление образующихся алкенов, которые более реакционноспособны, чем исходные алканы. Подавляющая часть публикаций на эту тему посвящена окислительному крекингу гексана, который рассматривают как удобную модель алканов бензинового ряда.

Один из перспективных катализаторов окислительного крекинга гексана — Li-MgO , приготовленный золь-гель методом и промотированный MoO_3 .^{72, 73} При этом в зависимости от условий проведения процесса образуется широкий

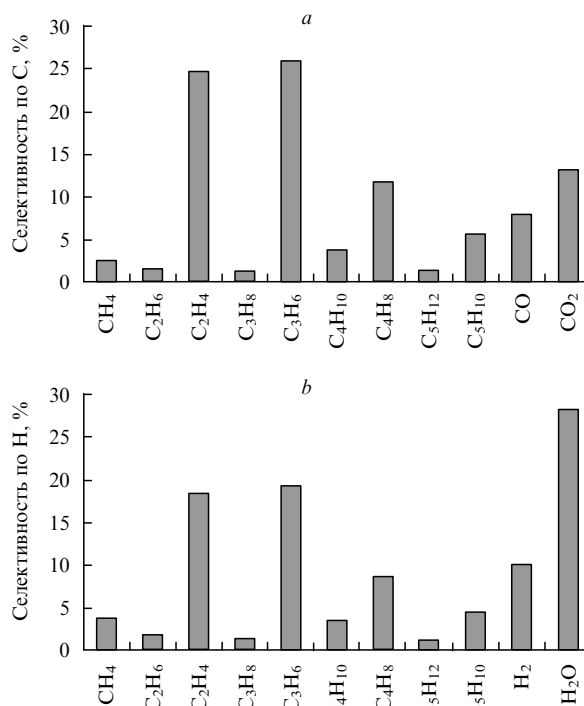


Рис. 38. Распределение продуктов каталитического окислительного крекинга гексана.⁷³

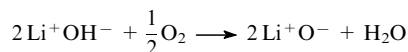
a — селективность по С, *b* — селективность по Н.

Условия: расход реагентов 100 мл·мин⁻¹; [C₆H₁₄] — 10%, [O₂] — 8%, остальное — гелий; *T* = 575°C, катализатор — Li–MgO (300 мг), конверсия гексана 45%.

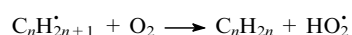
спектр продуктов при высокой селективности образования легких алкенов (рис. 38).

Кислород даже в небольшой концентрации заметно увеличивает конверсию гексана и селективность образования CO, в основном за счет алканов C₁–C₄. При этом селективность образования алкенов C₂–C₄ изменяется незначительно (рис. 39, 40).

Сильное влияние кислорода при его концентрации до 4% на конверсию гексана (см. рис. 39) объясняют его ролью в регенерации активных центров катализатора за счет удаления с поверхности водорода, который присутствует в виде [Li⁺OH⁻].



Последующее небольшое увеличение конверсии гексана с увеличением концентрации кислорода связывают с его ролью в ускорении газофазных радикальных процессов в результате образования радикалов HO₂[•] и последующих реакций с их участием.



Однако практически такая же селективность образования алкенов C₂–C₄, как и при каталитическом окислительном крекинге, может быть достигнута в газофазном окислительном крекинге при атмосферном давлении (Gas Phase Oxidative Cracking, GOC) (рис. 41).

На рис. 42 представлено сравнение температурных зависимостей процессов газофазного окислительного крекинга и пиролиза гексана, а на рис. 43 — сравнение аналогичных

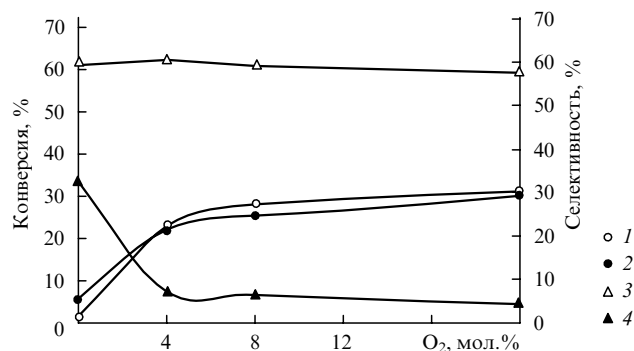


Рис. 39. Влияние концентрации кислорода на конверсию гексана и селективность образования продуктов при каталитическом окислительном крекинге гексана.⁷²

1 — конверсия гексана, 2, 3, 4 — селективность образования CO_x, легких алкенов C₂–C₄ и алканов C₁–C₄ соответственно. Конверсия O₂ = 68.5, 65.2 и 38.5 мол.% при концентрации O₂ = 4, 8 и 20 мол.% соответственно. Концентрация гексана — 10% в He, *T* = 575°C; катализатор Li–MgO.

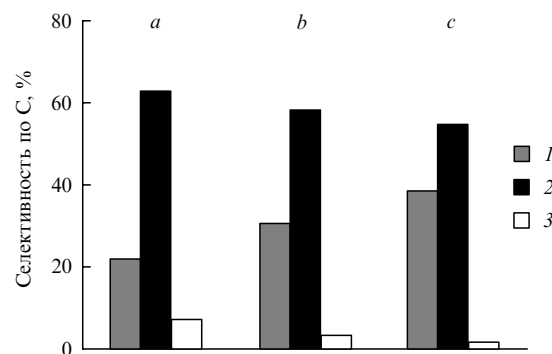


Рис. 40. Влияние концентрации кислорода на селективность образования CO_x (1), легких алкенов C₂–C₄ (2) и алканов C₁–C₄ (3) при каталитическом окислительном крекинге гексана.⁷²

Концентрация O₂ = 4, 8 (b) и 20 мол.% (c), конверсия O₂ — 68.5, 40.5 и 23.5 мол.% соответственно. Начальная концентрация гексана — 10% в He, конверсия гексана 17%; *T* = 575°C; катализатор Li–MgO.

температурных зависимостей газофазного окислительного крекинга гексана и его каталитического окислительного крекинга на типичных катализаторах окислительной конденсации метана (ОКМ) и углекислотной конверсии метана (УКМ).

Сопоставление этих данных показывает, что окислительный крекинг гексана в газовой фазе становится заметным при температурах > 500°C, а при температурах > 700°C уже преобладает. Несмотря на существенные различия в концентрации гексана и кислорода при газофазном окислительном крекинге гексана с целью получения алкенов,^{70–72} где отношение C₆H₁₄:O₂ = 0.7–0.8, и при активированном кислородом газофазном пиролизе гексана с целью селективной конверсии небольшой его примеси при C₆H₁₄:O₂ = 3.75,⁷⁴ основные закономерности этих процессов хорошо коррелируют между собой. Присутствие кислорода заметно сказывается на кинетике реакции, увеличивая конверсию гексана (рис. 44) или снижая температуру процесса.

При отношении C₆H₁₄:O₂ = 0.8 практически такая же степень конверсии гексана достигается при температуре про-

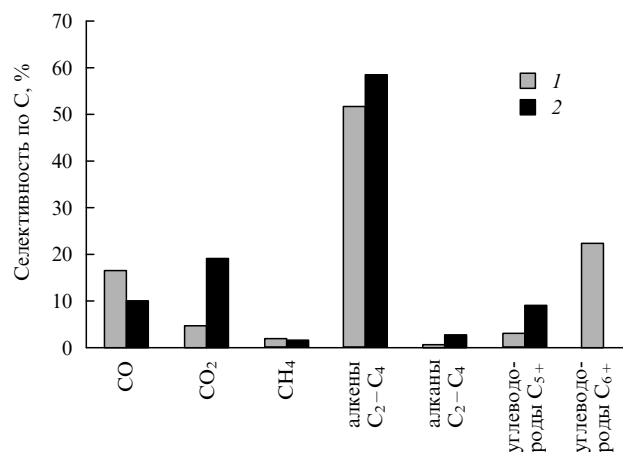


Рис. 41. Селективность образования продуктов при газофазном окислительном крекинге (1) и каталитическом окислительном крекинге (2) на катализаторе Li–MgO.⁷² Конверсия гексана 30%, состав смеси: 10% гексана, 20% кислорода, остальное — гелий, $T = 575^\circ\text{C}$.

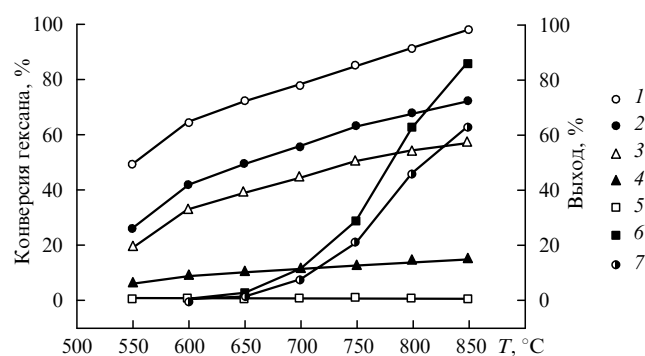


Рис. 42. Зависимости конверсии гексана и выхода продуктов от температуры процесса для GOC и пиролиза гексана ($\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{O}_2 = 0.8$ без разбавления инертным газом для GOC и при разбавлении 55.6% N_2 для пиролиза).⁷⁰ Процесс GOC: 1 — конверсия гексана, 2, 3, 4, 5 — выходы алкенов и CO, алкенов, CO и CO_2 соответственно. Пиролиз: 6 — конверсия гексана, 7 — выход алкенов.

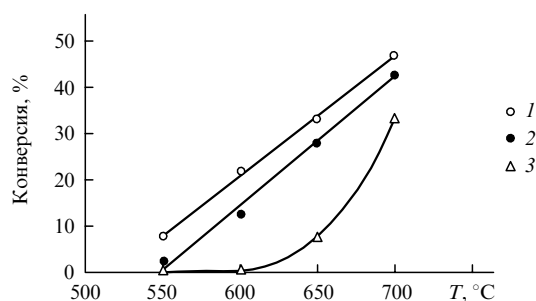


Рис. 43. Зависимости конверсии гексана в азоте от температуры в присутствии катализаторов ОКМ (1) ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 96.0:4.0$) и УКМ (2) ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 96.7:3.3$), а также в пустом реакторе (3) ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 96.6:3.4$).⁷⁴ Диаметр реактора 3 мм, расход смеси $7 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

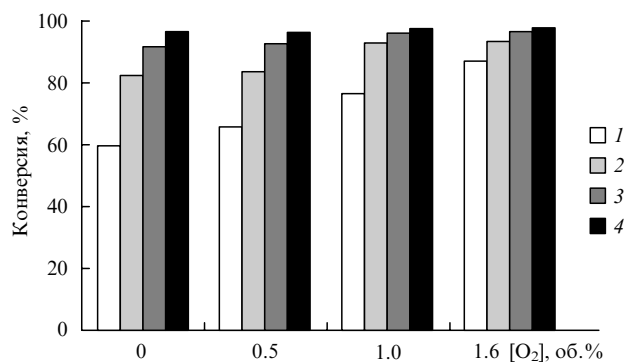


Рис. 44. Зависимости конверсии гексана в метане в пустом реакторе диаметром 6 мм при 730°C от содержания кислорода при различном времени пребывания реагентов.⁷⁴ Время проведения реакции: 0.75 (1), 1.66 (2), 3.31 (3), 7.10 с (4).

цесса на 200 градусов ниже, чем при пиролизе в отсутствие кислорода (см. рис. 42).⁷⁰ В исследованиях^{70, 74} в присутствии кислорода при времени реакции ~ 1 с конверсия гексана $\sim 90\%$ достигалась при температуре $\sim 750^\circ\text{C}$, при которой его газофазный пиролиз незначителен. Поскольку при сохранении прочих условий разбавление гексан-кислородной смеси азотом немного увеличивает конверсию,⁷⁰ окисление небольшой примеси гексана в азоте и метане должно протекать в очень благоприятных условиях. Возможно, именно с этим связано то, что в работе⁷⁴ такая же конверсия достигалась при значительно меньшем содержании кислорода относительно гексана (при более высоком отношении $\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{O}_2$).

Согласно результатам исследования⁷⁴, влияние кислорода на конверсию гексана быстро снижается по мере увеличения его концентрации (см. рис. 44), однако данные работы⁷⁰ не подтверждают эту тенденцию (рис. 45).

В обеих работах основными продуктами конверсии гексана в присутствии кислорода являются более легкие алкены и алканы, а также оксид углерода, суммарная селективность по которым составляет 60–70%. Селективность образования алкенов слабо зависит от концентрации кислорода,⁷² но селективность образования CO быстро снижается при увеличении отношения $\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{O}_2$.⁷⁴ По данным авторов работы⁷², в каталитическом процессе это сопровождается соответствующим увеличением селективности образования алканов (см. рис. 40). Образование диоксида углерода в газофазной реакции в работе⁷⁴ практически не наблюдалось, а в иссле-

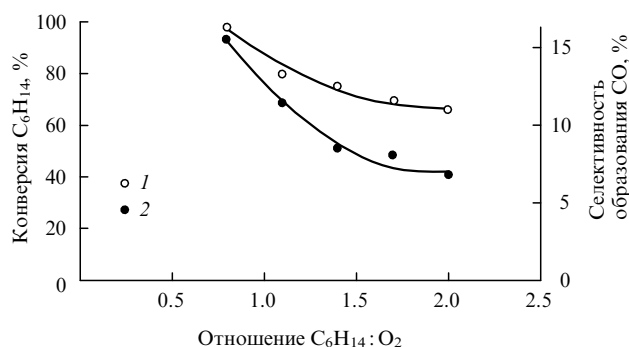


Рис. 45. Зависимости конверсии гексана (1) и селективности образования CO (2) от величины отношения $\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{O}_2$ при окислительном крекинге C_6H_{14} .⁷⁰

довании⁷⁰ его концентрация была в 16 раз ниже, чем концентрация CO. Но в присутствии катализатора, как и при каталитическом оксидегидрировании, CO₂ становился преобладающим оксидом углерода и по данным работы⁷⁴, и при каталитическом оксикрекинге с целью получения алкенов,⁷² видимо, в результате гетерогенных процессов глубокого окисления на поверхности катализатора.

С увеличением концентрации кислорода в газовой фазе реакции увеличиваются и конверсия гексана, и селективность образования CO (см. рис. 45), хотя эти зависимости явно нелинейные. Отметим, что при достаточно высокой температуре газозная конверсия протекает не менее эффективно, чем каталитическая (см. рис. 43). Важнейшее практическое следствие наличия в смеси кислорода — отсутствие сажеобразования при окислительном пиролизе.

Характерные времена окислительного крекинга гексана при атмосферном давлении и температурах > 700°C порядка секунды (рис. 46).

Данные по оксипиролизу гексана полезно сравнить с экспериментальными результатами и кинетическим моделированием бескислородного газозного пиролиза гексана при атмосферном давлении (время реакции ~ 5 с, $T = 550–675^\circ\text{C}$).⁷⁵ Хотя конверсия и состав продуктов (за исключением кислородсодержащих соединений) близки к аналогичным значениям при оксипиролизе (табл. 5), этот процесс сопровождается сильным сажеобразованием. Следует подчеркнуть, что изменение молярного содержания гексана и других продуктов (см. табл. 5) связано не только с протеканием реакции, но и с увеличением общего числа молей газов в системе в ходе реакции. Особенно сильно это проявляется при высоких температурах, как это хорошо видно из данных по азоту.

В число основных продуктов входят H₂, метан, этилен, этан, пропилен, C₄- и C₅-углеводороды. Метан, этилен и пропилен в сумме дают более 70% от общего выхода продуктов при всех исследованных температурах. Среди C₃-углеводородов более 90% приходится на пропилен. Стоит отметить, что молярные доли C₄- и C₅-углеводородов, в отличие от других продуктов, начинают снижаться уже при ~ 650°C. Это может быть связано либо с их крекингом на более легкие углеводороды, либо с конденсацией с образованием предшественников сажи, об интенсивном образовании которой свидетельствует то, что стенки реактора в области наиболее высоких температур покрываются черными отложениями. Предсказываемая кинетической моделью зависи-

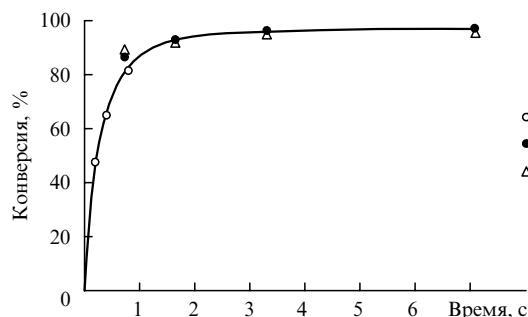


Рис. 46. Зависимость конверсии гексана при 730°C от времени пребывания реагентов в пустом реакторе.⁷⁴ Смесь с азотом при [O₂] = 3.4% и диаметре реактора 3 мм (1) и 6 мм (2); смесь с метаном при [O₂] = 1.6% и диаметре реактора 6 мм (3).

Таблица 5. Экспериментальное распределение продуктов пиролиза *n*-гексана (в смеси с азотом, мол.%) ($t \approx 5$ с, $p \approx 1$ атм).⁷⁵

Продукты	Температура, °C				
	550	600	625	650	675
H ₂	0.2	1.2	2.2	3.4	4.9
CH ₄	1.6	6.0	10.3	15.4	20.0
C ₂ H ₄	1.2	6.0	11.7	16.9	23.6
C ₂ H ₆	0.8	2.7	4.2	5.3	5.9
ΣC ₃	1.3	5.1	8.9	11.3	12.0
ΣC ₄	0.7	2.4	3.3	3.4	2.5
ΣC ₅	0.1	0.5	0.7	0.6	0.3
ΣC ₆	47.9	33.7	22.7	12.2	5.3
N ₂	46.7	40.5	34.5	26.2	22.2
Итого	100.4	98.2	98.5	94.6	96.8

мость концентрации гексана и образующихся продуктов от температуры представлена на рис. 47.

Авторы работы⁷⁶ отмечают, что при газозном окислительном крекинге гексана при 750°C получены значительно более высокие значения конверсии (85%) и выхода алкенов (51%), чем при пиролизе (29% и 21% соответственно). В этой же работе описано сравнительное исследование газозного окислительного крекинга и пиролиза циклогексана в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 6 мм и длиной 30 см при атмосферном давлении, времени реакции 0.5–1.4 с и отношении $\text{сусло-C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2 = 0.8$. В отсутствие кислорода разложение циклогексана при температурах < 750°C незаметно. Даже при 800°C конверсия достигает всего 38.8%. При этом образуются два основных алкена — этилен и бутadiен, причем концентрация последнего остается значительно ниже концентрации первого, пока температура не превысит 850°C. При этой же температуре достигается максимальный выход алкенов (54%). Результаты (рис. 48) показывают, что при оксикрекинге вплоть до 850°C селективность образования алкенов выше, чем при пиролизе, а селективность по бутadiену при оксикрекинге ниже, чем при пиролизе. Это указывает на то, что в присутствии кислорода крекинг становится более глубоким и происходит разрыв большего числа связей C—C с образованием более легких молекул. Но, несмотря на высокую конверсию циклогексана

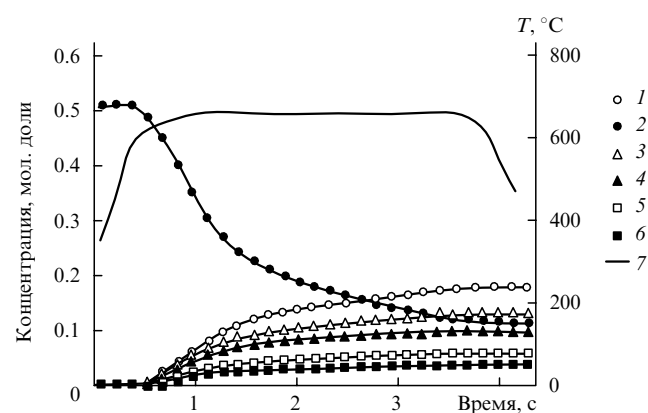


Рис. 47. Рассчитанные зависимости концентрации *n*-гексана и образующихся продуктов пиролиза от времени пребывания в реакторе при 650°C.⁷⁵ 1 — *n*-гексан, 2 — этилен, 3 — метан, 4 — пропан, 5 — этан, 6 — H₂. Показан также температурный профиль по длине реактора (7).

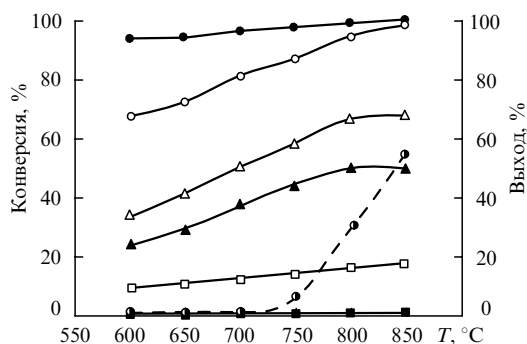


Рис. 48. Температурные зависимости конверсии циклогексана и выхода продуктов его оксикрекинга при отношении циклогексан : $O_2 = 0.8$ и расходе реагентов $120 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.⁷⁶ Конверсия: C_6H_{12} (1) и O_2 (2); выходы: CO + алкены (3), алкены (4), CO (5), CO_2 (6). Для сравнения показан выход алкенов при пиролизе циклогексана (циклогексан + 55.6% азота, расход реагентов $120 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) (7).

при оксикрекинге и высокий выход алкенов, суммарная селективность по непредельным углеводородам ниже, чем при пиролизе, из-за образования CO_x . При этом селективность образования $CO_2 < 1\%$, в то время как селективность образования CO может достигать 16%.

Отношение $\text{cyclo-}C_6H_{12} : O_2$ и в этом процессе является ключевым параметром. В экспериментах оно варьировалось в пределах от 0.5 до 2.0 (рис. 49), т.е. значительно превышало стехиометрическое соотношение для полного окисления, равное 0.11.⁷⁶

Отношение циклогексан : O_2 оказывает заметное влияние на конверсию циклогексана, которая снижается с 96% при $\text{cyclo-}C_6H_{12} : O_2 = 0.5$ до 62% при отношении $\text{cyclo-}C_6H_{12} : O_2 = 2.0$. Однако оно слабо влияет на селективность образования алкенов и бензола, которая остается стабильной на уровне 7%, а также $CO_2 (< 1\%)$. Согласно термодинамическим расчетам,⁷⁶ автотермический режим процесса может быть достигнут при отношении циклогексан : O_2 от 0.69 до 0.80, поэтому именно последнее значение было выбрано для проведения большей части экспериментов данной работы.

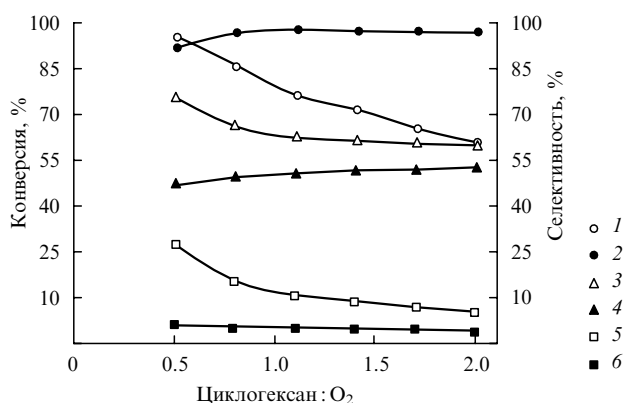
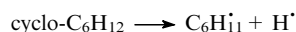


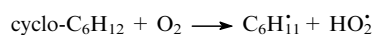
Рис. 49. Зависимости конверсии циклогексана и O_2 , а также селективности образования продуктов оксикрекинга от отношения циклогексан : O_2 при 750°C и расходе реагентов $120 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.⁷⁶ Конверсия: C_6H_{12} (1), O_2 (2); выходы: CO + алкены (3), алкены (4), CO (5), CO_2 (6).

При отношении циклогексан : $O_2 = 0.8$ изменение расхода реагентов в диапазоне от 60 до $180 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 750 и 850°C слабо влияло на конверсию реагентов и выход продуктов. При отношении циклогексан : $O_2 = 2.0$, т.е. при более низкой концентрации кислорода, это влияние более заметно. Исследовали также влияние разбавления реагентов азотом, концентрация которого варьировалась от 5 до 75%. Однако какого-либо заметного влияния разбавления на оксикрекинг циклогексана отмечено не было.⁷⁶

Существенные различия между оксикрекингом циклогексана и его пиролизом определяются различием в начальной стадии иницирования в этих реакциях. Если начальной стадией пиролиза является термический разрыв связи $C-H$



с энергией активации $433.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, то начальной стадией оксикрекинга циклогексана, как и в случае оксипиролиза других углеводородов, является отрыв атома H молекулой кислорода



со значительно более низкой энергией активации ($227.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).⁷⁷ В результате этого различие в скорости начальной стадии может достигать нескольких порядков. Но, как отмечают авторы работы⁷⁶, роль кислорода в процессе оксикрекинга циклогексана не ограничивается увеличением скорости иницирования и увеличением концентрации радикалов. Появление кислородсодержащих радикалов в присутствии кислорода существенно влияет на весь механизм реакции и образование продуктов. Этим оксикрекинг циклогексана существенно отличается от оксикрекинга более легких линейных алканов, где роль кислорода в образовании продуктов пиролиза (за исключением CO и H_2O) значительно меньше.

Помимо увеличения скорости процесса и выхода более ценных продуктов, отмечены⁷⁶ еще два важных преимущества оксикрекинга. Во-первых, значительно более низкая эмиссия CO_2 . При термическом пиролизе на поддержание высокой температуры обычно расходуется 15–18% исходного сырья, которое окисляется до CO_2 и H_2O . При оксикрекинге основным источником тепла является окисление водорода, на что тратится приблизительно половина расходуемого кислорода, а вторая половина идет на образование CO , так что отношение $CO : H_2O$ близко к 1, а выход CO_2 на порядок ниже. Во-вторых, присутствие кислорода снимает сложнейшую проблему сажеобразования. При оксикрекинге циклогексана после последовательных серий экспериментов не наблюдали образования сажи на стенках.

Проведено²⁸ сравнение экспериментальных данных по парциальному окислению *n*-пентана, *n*-гексана и циклогексана в струевых условиях при миллисекундных временах контакта с нанесенным Pt -катализатором и температурах $1000-1200 \text{ K}$ с результатами моделирования по газовой кинетической модели,⁷⁸ содержащей 150 частиц и более 3000 элементарных реакций (рис. 50). Модель хорошо описывает выход алкенов, на основании чего сделан вывод, что их образование происходит преимущественно в газовой фазе. При температуре $> 1100 \text{ K}$, когда селективность образования CO выше, чем CO_2 , процесс имеет преимущественно гомогенный характер, хотя гетерогенные реакции также принимают участие в поддержании концентрации радикалов. Но при низких температурах (больших отношениях алкан : кислород) конверсия и выход CO_2 расходятся с предсказаниями модели, что указывает на преимущественно каталитический характер процесса в этих условиях.

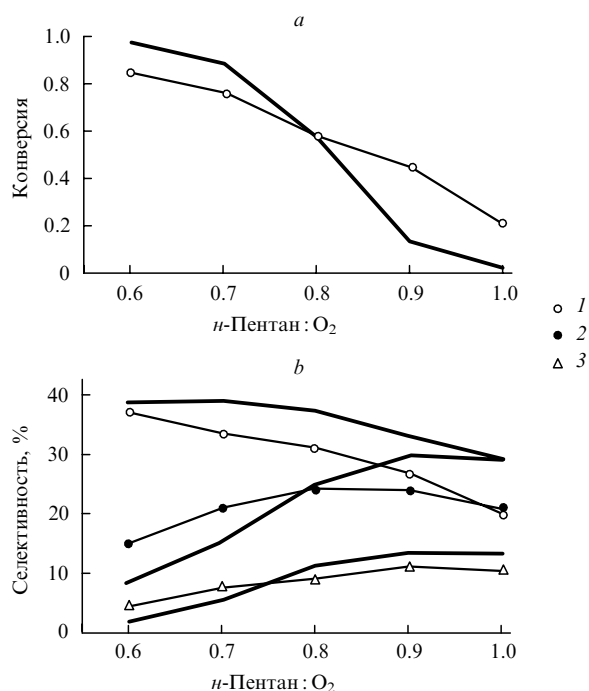


Рис. 50. Зависимости конверсии *n*-пентана (а) и селективности образования алкенов (б) от отношения *n*-пентан : O₂.²⁸

Точки — эксперимент, жирные линии — расчет.

1 — этилен, 2 — пропилен, 3 — бутулен.

Проведен⁵¹ сравнительный анализ парциального окисления алканов C₁–C₅ в струевых условиях при малых временах контакта на сетках из Pt с добавлением 10% Rh. В отличие от более легких алканов, при парциальном окислении бутана и пентана по мере увеличения отношения алкан : O₂ и снижения выхода алкенов наблюдался рост выхода оксигенатов (рис. 51), селективность образования которых при окислении пентана при отношении *n*-пентан : O₂ > 1.7 становилась выше, чем селективность образования алкенов, и достигала 60%. Каталитическая сетка с более крупными ячейками обеспечивает больший выход оксигенатов, что указывает на газофазный характер их образования. Основным оксигенатом был ацетальдегид, селективность образования которого достигала 27%; далее следовал пропионовый альдегид

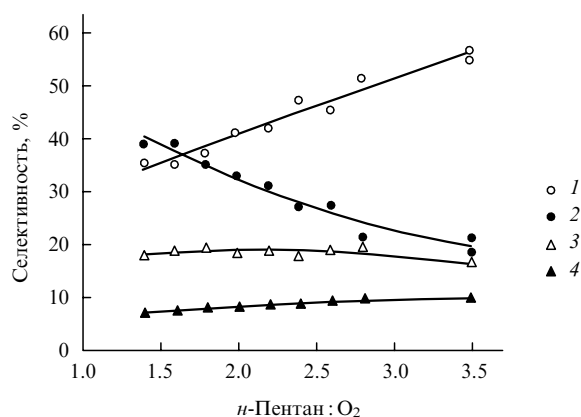


Рис. 51. Зависимости селективности образования продуктов парциального окисления *n*-пентана от отношения *n*-пентан : O₂ при кратковременном катализе на сетке Pt–10% Rh.⁵¹

1 — оксигенаты, 2 — алкены, 3 — CO + CO₂, 4 — алканы.

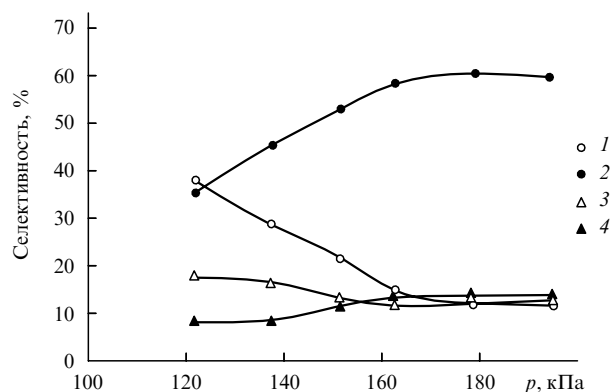


Рис. 52. Зависимости селективности образования продуктов парциального окисления *n*-пентана от давления при кратковременном катализе на сетке Pt–10% Rh.⁵¹

1 — оксигенаты, 2 — алкены, 3 — CO + CO₂, 4 — алканы.

(селективность до 18%). Кроме того, наблюдали образование формальдегида, метанола, уксусной кислоты, акролеина и этанола, но селективность образования каждого из этих продуктов не превышала 5%.

Повышение давления оказывает влияние на конверсию пентана и селективность образования продуктов только до 160 кПа (рис. 52). По мнению авторов работы⁵¹, влияние давления на процесс является серьезным доводом в пользу его газофазного механизма.

На рис. 53 и 54 приведено сравнение зависимостей конверсии и селективности образования важнейших групп продуктов от отношения C : O для алканов C₃–C₅. Необходимо учитывать, что в этих автотермических условиях увеличение отношения C : O приводит к резкому снижению температуры в реакторе, что является главной причиной уменьшения конверсии. А резкий «срыв» для пропана и бутана связан с затуханием реакции при ее выходе из автотермического режима. Тем не менее различия в окислении пентана и более легких алканов вполне очевидны.

Показано,⁷⁹ что при холоднопламенном окислении пентана ($p = 1$ атм, $T = 723–823$ К) выход пропилена почти в два раза превышает его выход при термическом пиролизе, однако наряду с этим снижается содержание этилена. Более мягкий режим холодного пламени позволяет снизить образование метана в два раза и более. Кроме того, в условиях окисления образуются такие кислородсодержащие соедине-

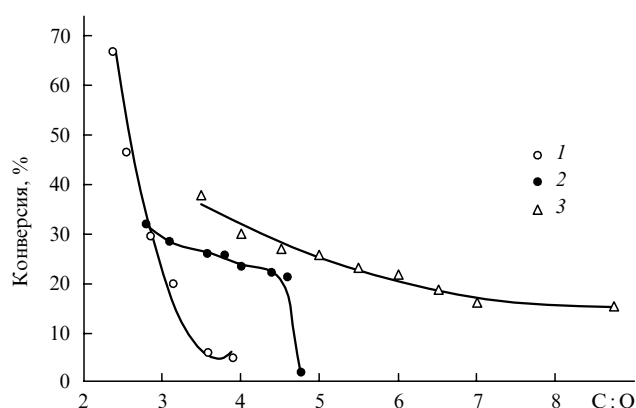


Рис. 53. Зависимости конверсии алканов C₃–C₅ от отношения C : O при кратковременном катализе на сетке Pt–10% Rh.⁵¹

1 — пропан, 2 — *n*-бутан, 3 — *n*-пентан.

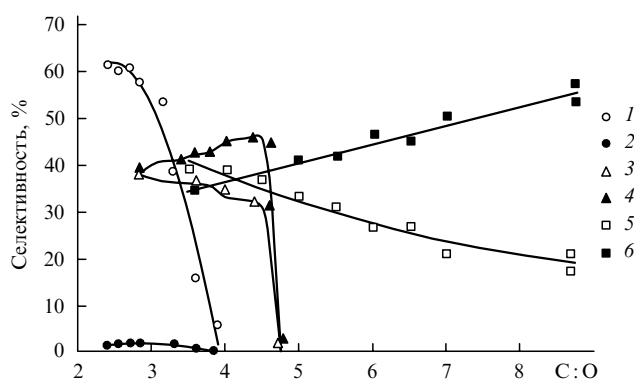


Рис. 54. Зависимости селективности образования продуктов парциального окисления алканов C_3 – C_5 от отношения $C:O$ при кратковременном катализе на сетке Pt–10% Rh (40 меш).⁵¹ Продукты окисления пропана (1, 2), *n*-бутана (3, 4), *n*-пентана (5, 6); 1, 3, 5 — алкены, 2, 4, 6 — кислороды.

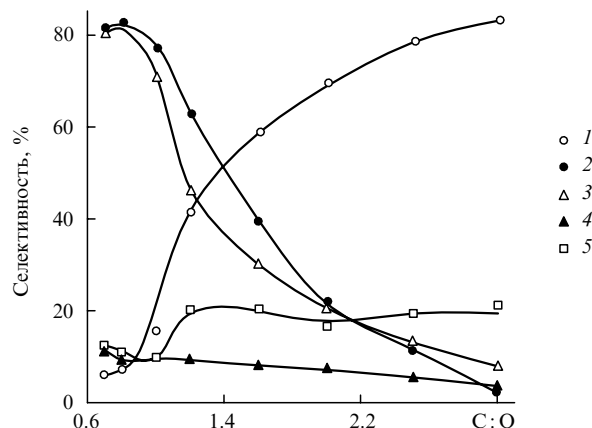


Рис. 56. Зависимости селективности образования продуктов от отношения $C:O$ при парциальном окислении *n*-гексадекана.⁵⁹ 1 — алкены, 2 — H_2 , 3 — CO , 4 — CO_2 , 5 — H_2O .

ния, как метанол и ацетальдегид. Одним из достоинств является отсутствие сажеобразования в зоне реакции. При проведении процесса при температурах > 730 К незначительное смолообразование происходит за зоной реактора, где температура не превышает 600 К, что позволяет без остановки процесса удалять смолу и подвергать ее соответствующей переработке. Но для образования сажи требуется довольно значительное время контакта (~ 5 – 6 с), что на порядок выше времени протекания термического пиролиза.

Проведен ряд исследований окискрекинга более тяжелых углеводородов. Так, при миллисекундных временах контакта с нанесенным на монолит Rh-катализатором исследовали⁵⁹ парциальное окисление декана, гексадекана и дизельного топлива. При этом при снижении концентрации подаваемого кислорода помимо синтез-газа с большой селективностью образовывались алкены, начиная с этилена и вплоть до тяжелых α -алкенов (рис. 55), суммарная селективность образования которых достигала 80% (рис. 56). Таким образом, по мере увеличения отношения $C:O$ происходит переход от горения с образованием продуктов глубокого окисления (CO_2 и H_2O) к риформингу с образованием синтез-газа (CO и H_2) и затем к дегидрированию с образованием преимуще-

ственно алкенов. С увеличением отношения $C:O$ происходит переход от образования этилена к более тяжелым алкенам, причем исключительно с терминальной двойной связью. При этом практически не образуются легкие алканы (суммарная селективность их образования $< 8\%$), причем они представлены почти исключительно метаном (95%). Конверсия алкана и селективность образования алкенов увеличиваются с ростом молекулярной массы исходного алкана. Хотя трудно установить роль гетерогенных и гомогенных реакций в этом процессе, авторы полагают, что CO_2 и CO образуются в основном на катализаторе, в то время как алкены — в реакциях газовой пиролиза.

Экспериментальное и кинетическое исследование парциального окисления *n*-гексана и *n*-додекана с целью установить сочетание температуры и времени реакции, при котором начинается отложение твердой сажи, было проведено в работе⁸⁰. Эти углеводороды были выбраны в качестве модельного дизельного топлива, рассматривавшегося как источник получения водорода для твердооксидных топливных элементов (Solid-Oxide Fuel Cells, SOFC). Реально исследовали условия образования этилена, который считали предшественником образования сажи при взаимодействии смеси с катализатором. Согласно результатам моделирования различных условий от парового риформинга до каталитического парциального окисления, в тщательно перемешанной смеси при 800 К образование заметных количеств этилена наблюдается уже при времени реакции ~ 0.1 с.

Паровой риформинг гептана как модельного жидкого углеводорода в реакторе с кипящим слоем катализатора и мембранами из $Pd_{77}Ag_{23}$ для селективного отвода образующегося водорода и смещения равновесия (Fluidized Bed Membrane Reactor, FBMR) показал высокий выход водорода (14.7 моль H_2 на 1 моль гептана) при умеренной температуре (475–550°C).⁸¹

Исследован⁸² окискрекинг декалина и тетралина. В отсутствие кислорода при температурах $< 650^\circ C$ пиролиз этих соединений практически не наблюдался. В присутствии кислорода он начинался при температурах $< 400^\circ C$, а при $650^\circ C$ практически достигал 100%. Основными продуктами являлись низшие алканы и легкие компоненты топлив. Конверсия кислорода при всех исследованных температурах была практически равна 100%.

Широко исследуется возможность использования физических методов воздействия, в основном различных видов

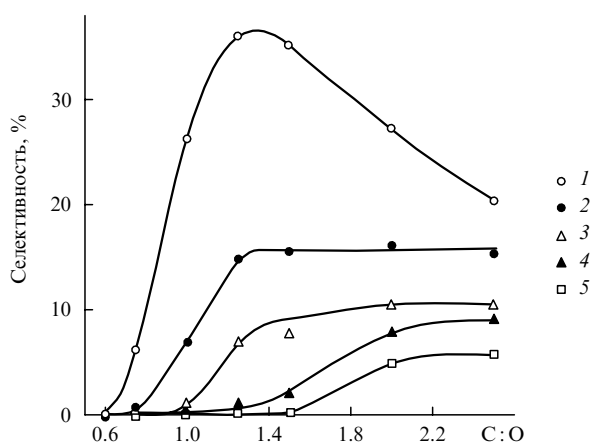


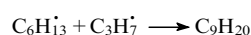
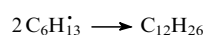
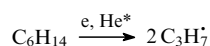
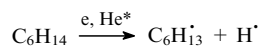
Рис. 55. Зависимости селективности образования этилена (1), пропилена (2) и α -алкенов (3–5) от отношения $C:O$ при парциальном окислении *n*-декана.⁵⁹ 3 — α -бутен, 4 — α -пентен, 5 — α -гексен.

электрического разряда и плазмы, для инициирования разложения и окисления углеводородов в качестве альтернативы их термическому пиролизу (см., например, раздел 11-5 в книге⁵). Однако за исключением получения таких продуктов, как ацетилен и синтез-газ, энергетическая и, соответственно, экономическая цена применения газоразрядных и плазмохимических технологий для конверсии углеводородов природного газа, особенно с учетом реального КПД преобразования подводимой первичной энергии в высокопотенциальную энергию разряда, остается недопустимо высокой.

В качестве типичного примера рассмотрим воздействие барьерного разряда на пары *n*-гексана в гелии,⁸³ которое приводит к образованию соединений с большей молекулярной массой, чем у исходной молекулы, причем более половины (70.03%) приходится на димер исходного соединения. В составе продуктов реакции не обнаружено высокомолекулярных соединений и смолистых веществ, что связано с отсутствием условий для их образования в применявшейся конструкции реактора, при которой углеводородная пленка на охлаждаемых стенках реактора эффективно выводит продукты реакции из зоны действия разряда, предотвращая их дальнейшее превращение. Воздействие барьерного разряда на пары *n*-гексана в основном приводит к углеводородам с разветвленной цепью (93.48 мас.%). Наиболее вероятным механизмом образования полученных соединений представляется рекомбинация возникающих под действием разряда углеводородных радикалов.

Продукты	Содержание, мас.%
Изооктаны	1.62
Изонаны	17.86
Изодеканы	8.03
<i>n</i> -Декан	2.43
Изодедеканы	65.97
<i>n</i> -Додекан	4.06

Состав продуктов позволяет предположить, что основными радикалами в этих условиях являются атомарный водород и гексильный радикал. Наличие в продуктах реакции углеводородов C₈–C₁₀ указывает на то, что идет разрыв связей C–C молекулы гексана с образованием радикалов с меньшим числом атомов углерода, чем в исходной молекуле. Значительная доля нананов свидетельствует, что в результате разрыва связей C–C в основном образуются пропильные радикалы. Исходя из этого, образование углеводородов C₉ и C₁₂ можно описать следующей последовательностью реакций (He* — метастабильные атомы гелия):⁸³



Наряду с экспериментальными исследованиями ведется интенсивная работа по созданию адекватных кинетических моделей оксипиролиза индивидуальных алканов, начиная от метана и вплоть до представителей бензиновой и дизельной фракций. Современный уровень понимания кинетики радикально-цепных процессов окисления легких алканов в области умеренных температур (300–1000°C) позволяет

предполагать, что оксипиролиз алканов C₁–C₆ может быть описан как частный случай более общего класса гомогенно-гетерогенных процессов парциального окисления алканов в области средних температур на основании единого кинетического механизма.⁵ В настоящее время различными исследовательскими группами проводится интенсивная работа по созданию таких моделей и постепенному расширению области их приложения на всю совокупность легких алканов.^{9–13}

Для включения кинетики окисления алканов в сложные газодинамические процессы широко используются так называемые «скелетные», или «глобальные», механизмы. Несмотря на очевидную грубость такого подхода, он позволяет при существующих возможностях вычислительной техники учитывать динамику тепловыделения и выхода наиболее важных продуктов. Например, для исследования низкотемпературного воспламенения *n*-бутана такой механизм применен в работе¹³. Предпринимаются и попытки аналитического описания конверсии алканов. Предложено²⁸ общее выражение для скорости конверсии (в кмоль·м^{–3}·с^{–1}) нормальных алканов тяжелее пентана:

$$r = 3 \cdot 10^{12} (n_C - 3)^{0.5} (n_C - 1) \exp(-50\,500/RT) \cdot \\ \cdot C_{\text{hyd}} [1 + 1.2 C_{\text{O}_2}^{0.33} \exp(6500/RT)]$$

где *n_C* — число атомов углерода в углеводороде, *C_{hyd}* и *C_{O₂}* — концентрации углеводорода и кислорода. Это выражение не учитывает наличия периода индукции, но дает удовлетворительное согласие с предсказаниями детальной кинетической схемы для времени 60%-ной конверсии углеводорода.

V. Заключение

Благодаря своим характеристикам окислительный пиролиз алканов, несмотря на отсутствие крупных действующих производств (за исключением оксипиролиза метана), остается привлекательным направлением для промышленной реализации, о чем свидетельствует высокая исследовательская активность в этой области. Но чтобы вызвать практический интерес нефтехимической промышленности к новым процессам на основе оксипиролиза, необходимо убедительно показать наличие ощутимых экономических преимуществ. Сейчас предъявляются достаточно жесткие требования к селективности процессов получения алкенов. Согласно имеющимся экономическим оценкам, при существующих ценах только для достижения уровня безубыточности каталитического окислительного крекинга легких алканов и нефти суммарная селективность по алкенам C₂–C₄ должна превышать 63% (рис. 57). Хотя с энергетической точки зрения каталитический окислительный крекинг значительно эффективнее пиролиза, этого явно недостаточно. Несмотря на его техническую реализуемость, более высокий расход сырья (из-за его частичного потребления на достижение необходимой температуры) делает процесс каталитического окислительного крекинга пока экономически не очень привлекательным по сравнению с пиролизом.⁷³

Однако возможность практического применения оксипиролиза легких алканов не ограничивается получением алкенов. Помимо хорошо освоенных процессов получения ацетилена и технического углерода, можно отметить и такие давно известные, но редко упоминаемые в последнее время направления его использования, как повышение качества моторных топлив.⁸⁴ Недавние исследования⁷⁴ продемонстрировали перспективность селективного оксипиролиза

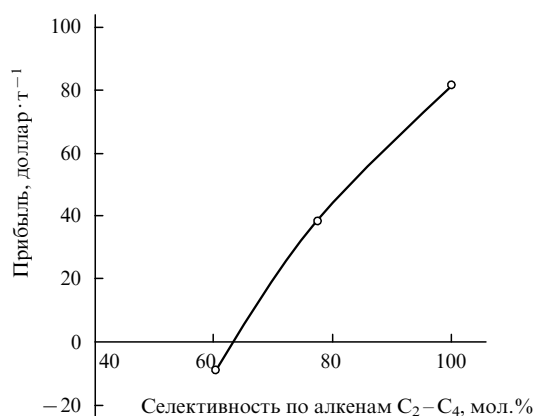


Рис. 57. Зависимость прибыльности получения алкенов каталитическим окислительным крекингом нефти от селективности образования алкенов.⁷³

алканов C₅+ в попутном газе для его последующего использования в качестве эффективного топлива для газопоршневых и газотурбинных энергетических установок. Показана возможность повышения выхода светлых продуктов при активировании термокрекинга гудрона кислородом воздуха.⁸⁵

Новые перспективы для практической реализации газофазных процессов на основе оксипиролиза открывает быстро растущая потребность в относительно простых, гибких и малотоннажных газохимических процессах для переработки и транспортировки нетрадиционных ресурсов углеводородных газов (малодебитных и низконапорных месторождений, сланцевого газа, угольного метана, попутного газа и др.).^{86, 87} Однако широкое практическое применение процессов на основе оксипиролиза легких алканов вряд ли возможно без более ясного понимания их механизма. Поэтому предстоит проделать большую работу по изучению кинетики окисления индивидуальных алканов и их сложных смесей, соответствующих реальным природным и попутным газам, и ее зависимости от основных параметров процесса. До сих пор подавляющая часть исследований проводилась при атмосферном давлении, и очень мало информации о процессах при повышенных давлениях, наиболее интересных для промышленной реализации. Практически не исследовано взаимное влияние легких алканов с существенно разной реакционной способностью при их совместном окислении.

Глубокое понимание кинетики сложных нелинейных процессов оксипиролиза алканов невозможно без их адекватного кинетического моделирования. В литературе уже предложено несколько таких моделей, но все они требуют тщательной верификации на имеющемся экспериментальном материале, систематизация и анализ которого для последующего сопоставления с результатами кинетического моделирования является одной из целей данного обзора.

Авторы надеются, что представленный материал будет способствовать более глубокому пониманию механизма окислительной конверсии легких алканов и прогрессу в разработке базирующихся на ней технологий.

Авторы благодарят М.Ю.Синёва за обсуждение и помощь в подготовке раздела «Каталитический окислительный пиролиз алканов C₂–C₄».

Литература

1. Ф.Азингер. *Химия и технология парафиновых углеводородов*. ГНТИ нефтяной и горно-топливной лит-ры, Москва, 1959
2. М.Ситтиг. *Процессы окисления углеводородного сырья*. Химия, Москва, 1970
3. Я.М.Паушкин, С.В.Адельсон, Т.П.Вишнякова. *Технология нефтехимического синтеза. Ч. 1*. Химия, Москва, 1973
4. В.С.Арутюнов, О.В.Крылов. *Окислительные превращения метана*. Наука, Москва, 1998
5. В.С.Арутюнов. *Окислительная конверсия природного газа*. Красанд, Москва, 2011
6. M.Dente, A.Beretta, T.Faravelli, E.Ranzi, A.Abba. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. (Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 136)*. (Eds E.Iglesia, T.H.Fleish). Elsevier, 2001. P. 313
7. M.M.Bhasin, J.H.McCain, B.V.Vora, T.Imai, P.R.Pujadó. *Appl. Catal., A*, **221**, 397 (2001)
8. F.Cavani, N.Ballarini, A.Cericola. *Catal. Today*, **127**, 113 (2007)
9. E.Ranzi, T.Faravelli, P.Gaffuri, G.C.Pennatti, A.Sogaro. *Combust. Sci. Technol.*, **100**, 299 (1994)
10. E.Ranzi, M.Dente, A.Goldaniga, G.Bozzano, T.Faravelli. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **27**, 99 (2001)
11. В.Я.Басевич, А.А.Беляев, С.М.Фролов. *Хим. физика*, **26** (7), 37 (2007)
12. В.Я.Басевич, А.А.Беляев, С.М.Фролов. *Хим. физика*, **29** (7), 71 (2010)
13. M.I.Strelkova, A.A.Safonov, L.P.Sukhanov, S.Ya.Umanskii, I.A.Kirillov, B.V.Potapkin, H.J.Pasman, A.M.Tentner. *Combust. Flame*, **157**, 641 (2010)
14. В.С.Арутюнов, В.И.Веденеев. *Успехи химии*, **60**, 2663 (1991) [Russ. Chem. Rev., **60**, 1384 (1991)]
15. A.B.Mhadeshwar, P.Aghalayam, V.Papavassiliou, D.G.Vlachos. *Fuel Chem. Div. Preprints (ACS)*, **47** (1), 116 (2002)
16. K.R.Hall. *Catal. Today*, **106**, 243 (2005)
17. В.М.Зайченко, Э.Э.Шпильрайн. *Энергия*, (6), 2 (1998)
18. Partial oxidation of ethane used in German ethylene manufacture. *Petroleum Processing*, **1** (Oct.), 135 (1946)
19. R.M.Deanesly. *Petroleum Refiner*, **29** (Sept.), 217 (1950)
20. R.M.Deanesly, C.H.Watkins. *Chem. Eng. Prog.*, **47** (3), 134 (1951)
21. C.N.Satterfield, R.E.Wilson. *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1001 (1954)
22. С.Ф.Васильев, Н.А.Лапидес, А.М.Мосин. *Химия и технол. топлив и масел*, (2), 10 (1963)
23. З.К.Майзус, В.Г.Маркевич, М.Б.Нейман. *Докл. АН СССР*, **66**, 1121 (1949)
24. В.В.Воеводский. *Физика и химия элементарных химических процессов*. Наука, Москва, 1969
25. J.E.Blakemore, J.R.Barker, W.H.Corcoran. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 147 (1973)
26. S.K.Layokun. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **18**, 241 (1979)
27. L.K.Huynh, A.Al Shoaibi, H.-H.Carstensen, A.M.Dean. *Fuel Chem. Div. Preprints (ACS)*, **54** (1), 56 (2009)
28. T.Faravelli, A.Goldaniga, E.Ranzi, A.Dietz, M.Davis, L.D.Schmidt. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. (Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 119)*. (Eds A.Parmaliana, D.Sanfilippo, F.Frusteri, A.Vaccori, F.Arena). Elsevier, Amsterdam, 1998. P. 575
29. V.P.Vislovskiy, T.E.Suleimanov, M.Yu.Sinev, Yu.P.Tulenin, L.Ya.Margolis, V.Cortes Corberan. *Catal. Today*, **61**, 287 (2000)
30. M.Yu.Sinev, Z.T.Fattakhova, Yu.P.Tulenin, P.S.Stennikov, V.P.Vislovskiy. *Catal. Today*, **81**, 107 (2003)
31. M.Yu.Sinev. *J. Catal.*, **216**, 468 (2003)
32. E.V.Kondratenko, M.Yu.Sinev. *Appl. Catal., A*, **325**, 353 (2007)
33. E.M.Thorsteinson, T.P.Wilson, F.G.Young, P.H.Kasai. *J. Catal.*, **52**, 116 (1978)

34. В.Ю.Бычков, М.Ю.Синев, В.П.Висловский. *Кинетика и катализ*, **42**, 632 (2001)
35. С.И.Галанов, С.С.Новиков, П.Ю.Истомин, О.И.Сидорова. *Газохимия*, (3), 26 (2010)
36. D.A.Hickman, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **138**, 267 (1992)
37. D.A.Hickman, L.D.Schmidt. *Science*, **259**, 343 (1993)
38. M.Huff, L.D.Schmidt. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11815 (1993)
39. M.Huff, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **149**, 127 (1994)
40. M.Huff, P.M.Torniainen, L.D.Schmidt. *Catal. Today*, **21**, 113 (1994)
41. M.Huff, P.M.Torniainen, D.A.Hickman, L.D.Schmidt. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **81**, 315 (1994)
42. M.Huff, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **155**, 82 (1995)
43. D.I.Iordanoglou, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **176**, 503 (1998)
44. A.G.Dietz III, A.F.Carlsson, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **176**, 459 (1998)
45. R.P.O'Connor, E.J.Klein, L.D.Schmidt. *Catal. Lett.*, **70**, 99 (2000)
46. M.Huff, L.D.Schmidt. *AIChE J.*, **42**, 3484 (1996)
47. E.Morales, J.H.Lunsford. *J. Catal.*, **118**, 255 (1989)
48. R.Burch, E.M.Crabb. *Appl. Catal., A*, **97**, 49 (1993)
49. R.Burch, E.M.Crabb. *Appl. Catal., A*, **100**, 111 (1993)
50. R.Lodeng, O.A.Lindvag, S.Kvisle, H.Reiner-Nielsen, A.Holmen. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. (Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 119)*. (Eds A.Parmaliana, D.Sanfilippo, F.Frusteri, A.Vaccori, F.Arena). Elsevier, Amsterdam, 1998. P. 641
51. D.I.Iordanoglou, A.S.Bodke, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **187**, 400 (1999)
52. A.Beretta, L.Piovesan, P.Forzatti. *J. Catal.*, **184**, 455 (1999)
53. A.Beretta, P.Forzatti, E.Ranzi. *J. Catal.*, **184**, 469 (1999)
54. A.Beretta, E.Ranzi, P.Forzatti. *Catal. Today*, **64**, 103 (2001)
55. M.Machli, C.Boudouris, S.Gaab, J.Find, A.A.Lemonidou, J.A.Lercher. *Catal. Today*, **112**, 53 (2006)
56. A.S.Bodke, D.A.Olschki, L.D.Schmidt, E.Ranzi. *Science*, **285**, 712 (1999)
57. D.K.Zerkle, M.D.Allendorf, M.Wolf, O.Deutschmann. *Proc. Combust. Inst.*, **28**, 1365 (2000)
58. S.F.Håkonsen, J.C.Walmsley, A.Holmen. *Appl. Catal., A*, **378**, 1 (2010)
59. J.J.Krummenacher, K.N.West, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **215**, 332 (2003)
60. J.-P.Lange, R.J.Schoonebeek, P.D.L.Mercera, F.W.van Breukelen. *Appl. Catal.*, **283**, 243 (2005)
61. S.Cimino, F.Donsi, G.Russo, D.Sanfilippo. *Catal. Today*, **157**, 310 (2010)
62. M.Baerns, O.Buyevskaya. *Catal. Today*, **45**, 13 (1998)
63. A.A.Lemonidou, A.E.Stambouli. *Appl. Catal., A*, **171**, 325 (1998)
64. V.R.Choudhary, S.A.R.Mulla. *AIChE J.*, **43**, 1545 (1997)
65. Q.Chen, E.J.A.Schweitzer, P.F.van den Oosterkamp, R.J.Berger, C.R.H.De Smet, G.B.Marin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3248 (1997)
66. S.A.R.Mulla, O.V.Buyevskaya, M.Baerns. *Appl. Catal., A*, **226**, 73 (2002)
67. E.Heracleous, A.A.Lemonidou. *Appl. Catal., A*, **269**, 123 (2004)
68. L.Leveles, K.Seshan, J.A.Lercher, L.Lefferts. *J. Catal.*, **218**, 296 (2003)
69. Л.В.Сальникова, А.Е.Семочкина, И.В.Билера. В кн. *Тезисы докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 80-летию РГУНГ им. И.М.Губкина. Ч. 1*. Москва, 2010. С. 281
70. X.Liu, W.Li, H.Xu, Y.Chen. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **81**, 203 (2004)
71. X.Liu, W.Li, H.Zhu, Q.Ge, Y.Chen, H.Xu. *Catal. Lett.*, **94**, 31 (2004)
72. C.Boyadjian, L.Lefferts, K.Seshan. *Appl. Catal., A*, **372**, 167 (2010)
73. C.Boyadjian, K.Seshan, L.Lefferts, A.G.J.van der Ham, H.van den Berg. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 342 (2011)
74. В.С.Арутюнов, М.Я.Быховский, М.Ю.Синев, В.Н.Корчак. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1493 (2010)
75. K.L.Randolph, A.M.Dean. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 4245 (2007)
76. X.Liu, W.Li, H.Xu, Y.Chen. *Fuel Process. Technol.*, **86**, 151 (2004)
77. R.P.O'Connor, L.D.Schmidt, O.Deutschmann. *AIChE J.*, **48**, 1241 (2002)
78. E.Ranzi, T.Faravelli, P.Gaffuri, A.Sogaro, A.D'Anna, A.Ciajolo. *Combust. Flame*, **108**, 24 (1997)
79. З.А.Мансуров. *Горение и плазмохимия*, **1**, 311 (2003)
80. I.Kang, H.-H.Carstensen, A.M.Dean. *J. Power Sources*, **196**, 2020 (2011)
81. M.A.Rakib, J.R.Grace, C.J.Lim, S.S.E.H.Elnashaie. *J. Power Sources*, **195**, 5749 (2010)
82. H.Zhu, X.Liu, Q.Ge, W.Li, H.Xu. *Fuel Process. Technol.*, **87**, 649 (2006)
83. С.В.Кудряшов, А.Ю.Рябов, Е.Е.Сироткина, С.С.Щеголева. *Химия выс. энергий*, **35**, 143 (2001)
84. К.К.Дубовай, А.Б.Шейнман. *Окислительный крэнкинг. ОНТИ НКТП СССР, Москва; Ленинград, 1936*
85. Р.Г.Галиев, А.И.Луганский, И.В.Мороз, А.Н.Ермаков. *Мир нефтепродуктов*, (7), 16 (2008)
86. В.С.Арутюнов. *Газовый бизнес*, (3), 36 (2011)
87. V.Arutyunov. *J. Phys.: Confer. Ser.*, **291**, 012001 (2011)