

УДК 541.126

ГАЗОФАЗНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ЭТАНА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

© 2013 г. Р. Н. Магомедов*, А. Ю. Прошина, В. С. Арутюнов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

*E-mail: tetrationat@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.10.2012 г.

Исследован газофазный окислительный крекинг этана в сильно разбавленных азотом смесях ($[C_2H_6]_0 \leq 10\%$) при атмосферном давлении, температурах до 750°C , времени реакции до 4 с и начальном соотношении реагентов $[O_2]_0/[C_2H_6]_0$ от 0.2 до 1.

DOI: 10.7868/S0453881113040114

Быстрый рост доступных мировых ресурсов “нетрадиционного” природного газа и вызванное этим значительное снижение его цены по сравнению с нефтью делает природный газ очень привлекательным нефтехимическим сырьем [1]. Вследствие этого растет интерес к эффективным процессам переработки легких углеводородов в базовые нефтехимические продукты. Использование в качестве сырья легких алканов, которые менее реакционноспособны, чем жидкие углеводороды, требует более высоких температур для проведения эндотермических процессов и, как следствие, интенсивных тепловых потоков. Поскольку наиболее эффективный способ подвода энергии к реагирующему углеводороду — это его частичное окисление непосредственно внутри реактора, в последнее время парциальному окислению легких алканов уделяется все больше внимания.

Из-за относительно низкой реакционной способности легких алканов даже их каталитическая конверсия, как правило, протекает при достаточно высоких температурах, когда значительный вклад могут вносить радикально-цепные газофазные реакции, особенно при наличии в реакторе большого свободного объема [2]. Как следствие, открывается возможность проведения некаталитических окислительных процессов, которые обладают определенными преимуществами, особенно при конверсии сложных углеводородных смесей, таких как реальные природные и попутные газы, компоненты которых сильно различаются по своей реакционной способности. Например, недавно нами была показана возможность газофазного селективного оксикрекинга тяжелых C_{3+} -компонентов попутного нефтяного газа (ПНГ) в более легкие и высокооктановые соединения, в основном, в этилен, водород и метан. При этом присутствие в газе небольшого количества кислорода (воздуха) не только ускоряет про-

цесс, но и препятствует сколько-нибудь заметному образованию тяжелых продуктов конденсации, в том числе сажи. После такой окислительной переработки ПНГ можно использовать в качестве топлива для местной энергетики и, прежде всего, для промышленных газопоршневых и газотурбинных энергоустановок [3, 4], что открывает перспективное направление его утилизации.

Однако, несмотря на энергетическую и технологическую привлекательность некаталитических процессов парциального окисления легких алканов [5, 6], недостаточно высокие селективность образования и выход целевых продуктов пока не позволили предложить схемы, привлекательные для промышленной реализации. Поэтому необходимо проведение комплексного исследования кинетики газофазного парциального окисления легких алканов C_2-C_5 , являющихся, наряду с метаном, основными компонентами природных газов. Особенно важно детально выяснить роль кислорода, который не только повышает конверсию и скорость реакции, но и ингибирует образование тяжелых продуктов, включая сажу и ее предшественников. Механизм действия небольших добавок кислорода, которые оказывают наиболее заметное влияние на пиролиз и ингибируют образование тяжелых продуктов [7, 8], пока остается неясным. Кроме того, повышая селективность образования оксидов углерода, кислород тем самым снижает выход таких ценных продуктов, как олефины, что делает очень важным установление его оптимальной концентрации при проведении процесса.

Практически не исследован вопрос о взаимном влиянии легких алканов при их совместном парциальном окислении в составе сложных смесей, таких как природные газы. Ввиду сложности радикальных разветвленно-цепных процессов окисления даже индивидуальных алканов [5, 6] их

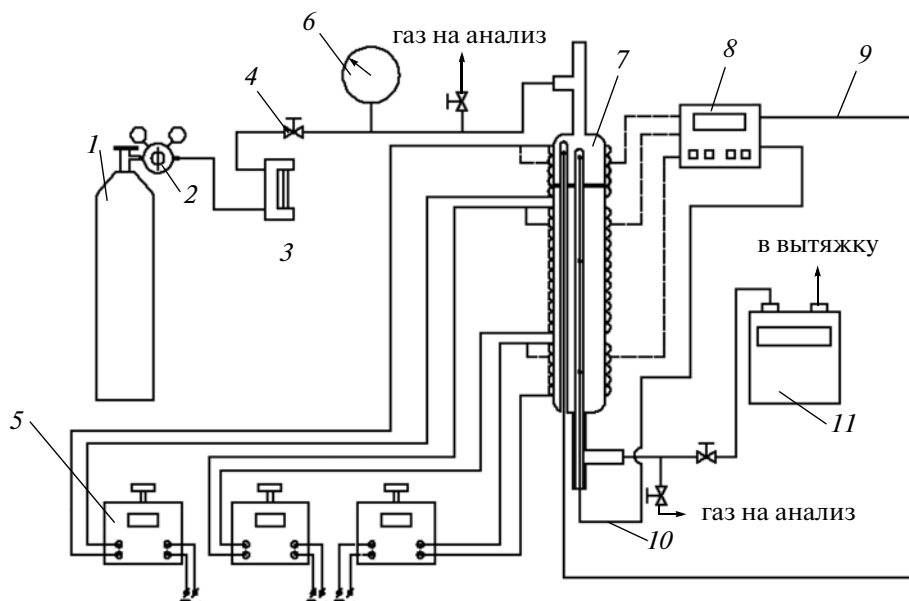


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — баллон со смесью этана, кислорода и газа-разбавителя; 2 — редуктор; 3 — ротаметр; 4 — вентиль; 5 — ЛАТРы; 6 — манометр; 7 — кварцевый реактор; 8 — четырехканальный измеритель-регулятор температуры; 9 — термопара типа КТХА; 10 — трехзонная термопара типа КТХА; 11 — газовый счетчик.

взаимное влияние может приводить к трудно предсказуемым нелинейным эффектам.

В последние годы большое число работ было посвящено газофазному парциальному окислению метана [5, 6]. Парциальное окисление его гомологов пока изучено значительно хуже. Основные исследования в области газофазного окислительного крекинга легких гомологов метана касаются получения низших олефинов [2]. Работы в этой области были начаты еще в 1940—1950-х гг. [9]. При этом почти не существует исследований, выполненных при характерных для природных и попутных газов условиях, когда C_{2+} алканы составляют относительно небольшую долю в метане.

Проводимые нами исследования направлены на сравнительное изучение кинетики газофазного окислительного крекинга легких алканов C_2 — C_5 в атмосфере инертных газов, а также метана. Мы полагаем, что вместе с исследованием парциального окисления легких алканов при высоком давлении [10, 11] это позволит получить необходимую информацию для детального анализа кинетики парциального газофазного окисления легких алканов и формирования адекватных представлений о механизме процессов в широком диапазоне условий, интересных для практической реализации.

Первым и наименее типичным в отношении кинетики парциального окисления гомологом метана является этан. Как и метан, он не содержит $-CH_2-$ групп, которые определяют многие характерные химические свойства более тяжелых алканов, и отличается от них более прочными $C-H$ и $C-C$ -свя-

зями, что придает специфические особенности кинетике процессов с его участием. В сложной смеси углеводородов он является одновременно и реагентом, и продуктом парциального окисления как метана, так и его более тяжелых гомологов, что сильно осложняет анализ окислительных процессов с его участием.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетических закономерностей окислительного крекинга сильно разбавленных смесей этана при атмосферном давлении и небольшой концентрации кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили при атмосферном давлении в струевой установке (рис. 1). Внутренний диаметр нагреваемого цилиндрического кварцевого реактора составлял 14 мм, а длина изотермической высокотемпературной зоны равнялась 200 мм. Нагревание осуществляли с помощью трех независимых электронагревателей, что позволяло поддерживать достаточно равномерный температурный профиль в высокотемпературной зоне. Для измерения температуры в зоне действия каждого нагревателя использовали трехзонную термопару типа КТХА, установленную в кварцевом кармане диаметром 5 мм, расположенном на оси реактора. Термопара, перемещаемая в отдельном кварцевом кармане, позволяла определять температурный профиль в реакторе. Мощностью электронагревателей управляли с помощью четырехканального регулятора температуры

“Термодат-13К5” на основании сигнала термопары, расположенной в зоне соответствующего нагревателя. Так как эксперименты выполняли с использованием сильно разбавленных смесей этана и кислорода, условия в реакторе можно считать близкими к изотермическим.

Отношение поверхности к объему данного реактора (S/V) с учетом поверхности кварцевых карманов для термопар составляло 5.4 см^{-1} . Эксперименты проводили при температурах от 550 до 750°C с использованием заранее приготовленной смеси газов заданного состава, расход которой контролировался ротаметром и изменялся в интервале от 2.4 до 25 мл/с (в стандартных условиях). Этому соответствует время пребывания в изотермической части реактора (t_p) при температуре 700°C от 0.35 до 3.6 с. Концентрация этана в смеси в большинстве экспериментов составляла 5 мол. %, концентрация кислорода — от 1 до 5 мол. %, что соответствовало соотношению $[\text{O}_2]/[\text{C}_2\text{H}_6]$ от 0.2 до 1. Чтобы изучить влияние концентрации этана на протекание процесса, были также проведены эксперименты при концентрациях этана 2 и 10 мол. % и постоянном отношении кислород : этан = 1 : 2. В качестве газа-разбавителя использовали азот.

Состав исходной газовой смеси и продуктов реакции анализировали на хроматографе “М3700” с тремя детекторами. Для анализа H_2 , O_2 , N_2 , и CO применяли колонку $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ с молекулярными ситами СаА, газом-носителем служил аргон, в качестве детектора использовали катарометр. CO_2 анализировали на колонке с Porapak Q ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$), газ-носитель — гелий, детектор — катарометр. Для анализа углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_3$ применяли капиллярную колонку Rt-Q-BOND ($30 \text{ м} \times 0.53 \text{ мм}$), газом-носителем был гелий, использовали пламенно-ионизационный детектор. Анализ проводили при температуре 80°C , хроматограф калибровали с использованием поверочных газовых смесей.

На основании анализа продуктов рассчитывали следующие показатели:

- 1) конверсию реагентов

$$x_i = \frac{(C_i^0 - C_i K_N)}{C_i^0} \times 100\%, \quad (1)$$

- 2) селективность по углероду

$$S_i^C = \frac{C_i^{\text{прод}} n_i^C}{\sum_i C_i^{\text{прод}} n_i^C} \times 100\%, \quad (2)$$

- 3) селективность по кислороду

$$S_i^O = \frac{C_i^{\text{прод}} n_i^O K_N}{2(C_{\text{O}_2}^0 - C_{\text{O}_2} K_N)} \times 100\%, \quad (3)$$

- 4) концентрацию паров воды

$$S_{\text{H}_2\text{O}}^O = 100 - \sum_i S_i^O, \quad (4)$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}^O (C_{\text{O}_2}^0 - C_{\text{O}_2} K_N) \times 2}{K_N \times 100\%},$$

- 5) селективность по водороду

$$S_i^H = \frac{C_i^{\text{прод}} n_i^H}{\sum_i C_i^{\text{прод}} n_i^H} \times 100\%. \quad (5)$$

Здесь C_i^0 — начальная концентрация i -го реагента в мол. %, C_i — концентрация i -го реагента в газе на выходе из реактора в мол. %, $C_i^{\text{прод}}$ — концентрация i -го продукта в газе на выходе из реактора в мол. %, n_i^C — число атомов углерода в молекуле, n_i^H — число атомов водорода в молекуле, n_i^O — число атомов кислорода в молекуле, K_N — коэффициент, учитывающий изменение общего числа молей в ходе реакции.

Баланс по углероду сводился с точностью $\pm 4\%$, концентрацию паров воды рассчитывали, исходя из дисбаланса по кислороду (уравнение (4)). Баланс по водороду с учетом рассчитанной концентрации паров воды сводился с точностью $\pm 8\%$.

Для проведения экспериментов использовали баллонные газы: азот особой чистоты (1 сорт, 99.999%), гелий марки “А” (99.995%), кислород повышенной чистоты (99.7%), метан чистый (99.99%) и этан чистый (99.99%). Заранее приготовленные смеси этана, кислорода и газа-разбавителя предварительно выдерживали в баллоне емкостью 10 л не менее 12 ч.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

Эксперименты сопровождалось кинетическим моделированием с использованием детальной модели парциального окисления углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_2$, специально разработанной для диапазона температур 600–1200 К, давлений 1–100 атм и широкого интервала соотношений $[\text{O}_2]/[\text{C}_2\text{H}_6]$. В соответствии с принципами построения этой модели, которые подробно описаны в публикации [12], все численные значения кинетических параметров были взяты из независимых литературных источников, в основном из базы кинетических данных NIST [13], и при моделировании не варьировались. Исходный вариант модели представлен в работе [14]. При моделировании результатов данной работы модель работы [14] была дополнена реакциями, представленными в табл. 1. Кроме того, поскольку в исследуемых условиях значительна роль реакций с участием пероксида водорода, его образование и распад были записаны в рамках так называемой схемы

Таблица 1. Реакции, дополнительно включенные в модель [14]

№ п/п	Реакция	A , см ³ моль ⁻¹ с ⁻¹	E , ккал/моль	n
1	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$	1.32×10^8	0.43	1.55
2	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2OH + H$	2.64×10^{19}	8.07	-1.8
3	$CH_3 + CO \rightarrow CH_3CO$	5.06×10^{11}	6.88	0
4	$CH_3OOH + O \rightarrow OH + CH_3O_2$	1.99×10^{13}	4.75	0
5	$C_2H_2 + HO_2 \rightarrow C_2H_3 + O_2$	3.13×10^6	14.17	1.61
6	$C_2H_4 + N_2 \rightarrow C_2H_3 + H + N_2$	2.6×10^{17}	96.58	0
7	$CH_3CO + HO_2 \rightarrow CH_3CHO + O_2$	3×10^{13}	0	0
8	$CH_3CO + OH \rightarrow CH_3CHO + O$	4.22×10^{13}	0	0
9	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_4 + H_2$	1.38×10^{18}	1.04	-1.66
10	$CH_3 + CH_4 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	10^{13}	23.05	0
11	$H_2 + CH_2O \rightarrow CH_3OH$	1.38×10^{13}	69.71	0
12	$C_2H_3 + O \rightarrow C_2H_2 + OH$	1.03×10^{12}	-0.43	0.2
13	$CH_3CO + O_2 \rightarrow CH_3O + CO_2$	4.44×10^{10}	-1.08	0
14	$CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H$	8×10^{13}	39.94	0
15	$CH_3 + CO \rightarrow C_2H_2 + OH$	3.8×10^{13}	60.41	0
16	$CH_3 + CH_3CO \rightarrow C_2H_6 + CO$	3.3×10^{13}	0	0
17	$CH_3O + CH_3CO \rightarrow CH_2O + CH_3CHO$	6.03×10^{12}	0	0
18	$CH_3OH + CH_3CO \rightarrow CH_3CHO + CH_2OH$	4.837×10^3	12.34	3
19	$CO + CH_3O \rightarrow CH_2O + HCO$	6.2×10^{-12}	0	0
20	$C_2H_6 + C_2H_2 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_3$	9.64×10^{11}	0	0
21	$C_2H_6 + CH_3CO \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5$	1.81×10^4	17.53	2.75
22	$C_2H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3 + C_2H_3$	2.41×10^{13}	68.36	0
23	$C_2H_4 + CO \rightarrow HCO + C_2H_3$	1.51×10^{14}	90.62	0
24	$CH_2O + CH_3CO \rightarrow CH_3CHO + HCO$	1.81×10^{11}	12.92	0
25	$C_2H_3 + CH_3CHO \rightarrow C_2H_4 + CH_3CO$	8.13×10^{10}	3.68	0
26	$C_2H_5 + CH_3CHO \rightarrow C_2H_6 + CH_3CO$	1.26×10^{12}	8.51	0

Примечание. Кинетические параметры соответствуют трехпараметрической форме уравнения Аррениуса $k = A T^n \exp(-E/RT)$.

Таблица 2. Реакции образования и распада пероксида водорода

№ п/п	Реакция	A , см ³ моль ⁻¹ с ⁻¹	E , ккал/моль	n
1	$H_2O_2 + N_2 \rightarrow HOON + N_2$	1.29×10^{33}	53.26	-4.86
2	$HOON \rightarrow OH + OH$	3×10^{14}	21	0
3	$OH + OH \rightarrow HOON$	9.05×10^{12}	0	-0.37
4	$HOON + N_2 \rightarrow H_2O_2 + N_2$	5.8×10^{24}	0	-3

Примечание. HOON означает активированную форму молекулы H_2O_2 .

Линдемана [15], т.е. с учетом в явном виде образования возбужденного состояния, через которое реакция протекает как в направлении дезактивации, так и распада (табл. 2). Все это позволило улучшить согласие между экспериментальными данными и результатами моделирования. С уче-

том добавленных реакций модифицированная модель включает 490 элементарных стадий.

Расчеты проводили для изотермических условий, используя программу “Kintecus V450” [16], позволяющую моделировать кинетику процессов окисления, горения и др.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Конверсия реагентов

Температура, при которой радикально-цепная окислительная конверсия углеводородов начинает протекать уже с заметной скоростью, как правило, сильно зависит от состава реакционной смеси и условий проведения процесса. Как показывают многочисленные исследования [2], ниже 600°C окислительный пиролиз этана идет с заметной скоростью только в присутствии катализатора или на поверхности реактора.

Отношение свободного объема реактора к объему, занятому катализатором или твердым материалом, а также химический состав и свойства катализатора определяют относительный вклад гомогенных и гетерогенных реакций при протекании окислительного процесса, что напрямую влияет на распределение продуктов [2]. В газофазном процессе в результате взаимодействия алкильных радикалов с кислородом и кислородсодержащими радикалами (HO_2 , OH , O) происходит образование оксигенатных продуктов, последующее окисление которых приводит к образованию в основном CO . Напротив, реакции полного окисления на поверхности катализатора значительно увеличивают выход CO_2 и, соответственно, снижают отношение $\text{CO} : \text{CO}_2$. Как следствие, степень превращения кислорода в присутствии катализатора обычно больше, чем в пустом объеме реактора, где протекает чисто газофазный процесс. Например, в работе [17] полная конверсия кислорода при окислительном дегидрировании этана в присутствии смешанного оксида щелочноземельного и редкоземельных металлов достигалась уже при 600°C (даже при относительно небольшой конверсии этана). В то же время в отсутствие катализатора при 750°C и конверсии этана 60% она составляла лишь 80%, т.е. имело место достаточно близкое соответствие степеней превращения обоих реагентов.

Зависимости конверсии кислорода и этана от температуры (рис. 2) свидетельствуют о характерном для газофазного процесса количественном соответствии между степенями превращения обоих реагентов при их близкой концентрации в смеси. Оно наблюдается вплоть до температуры, при которой достигается полная конверсия кислорода. При более высоких температурах темп роста конверсии этана с температурой замедляется. Видимо, на этом этапе возрастание конверсии является следствием растущего вклада реакций термического крекинга и дегидрирования этана. Значительный вклад при высоких температурах этих реакций, для которых характерна большая энергия активации, приводит к уменьшению ускоряющего воздействия кислорода на конверсию этана.

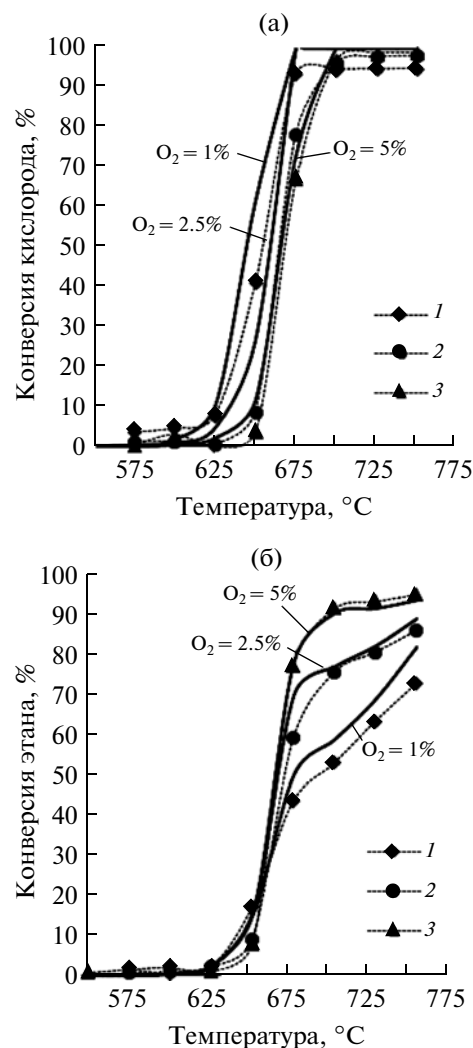


Рис. 2. Зависимости конверсии кислорода (а) и этана (б) от температуры ($[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = 5\%$, $t_p = 2$ с). Точки и пунктирные линии — эксперимент, сплошные линии — моделирование. $[\text{O}_2] = 1$ (1), 2.5 (2), 5% (3).

Обращает на себя внимание очень небольшой, менее 50°C, температурный интервал, в котором происходит переход от едва заметной реакции к почти полному превращению кислорода, сопровождаемому высокой конверсией этана. Такой критический переход в узком интервале температур в область воспламенения реакционной смеси характерен для разветвленно-цепных процессов. Подтверждением критического характера перехода процесса в разветвленно-цепной режим может служить и очень большая, более 100 ккал/моль, “кажущаяся” энергия активации, полученная путем формальной обработки результатов в этой температурной области.

При концентрациях $[\text{O}_2]_0 = 2.5$ и 5% количество кислорода значительно уступает тому, которое отвечает стехиометрии реакции полного окисления этана, и он расходуется практически полностью

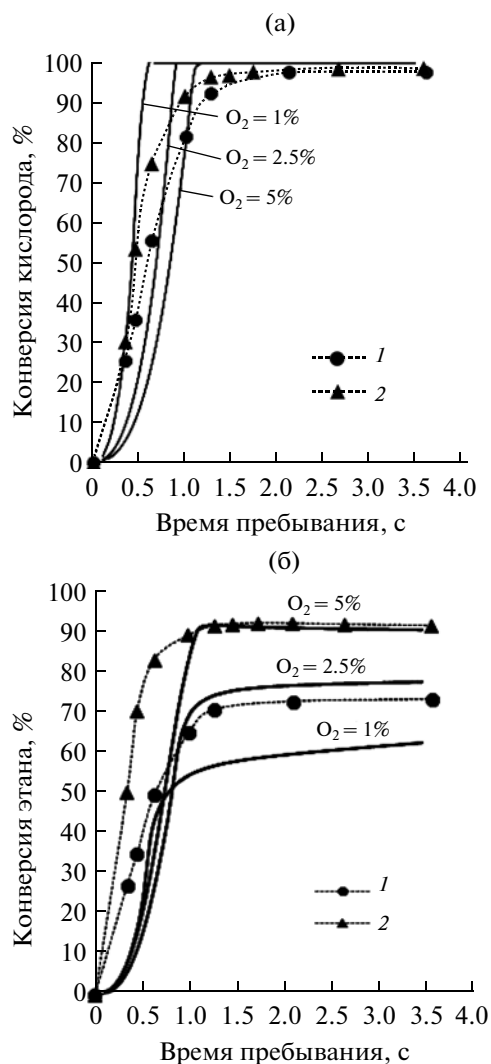


Рис. 3. Зависимости конверсии кислорода (а) и этана (б) от времени пребывания реакционной смеси в реакторе ($[C_2H_6]_0 = 5\%$, $700^\circ C$). Точки и пунктирные линии — эксперимент, сплошные линии — моделирование. $[O_2] = 2.5$ (1), 5% (2).

(рис. 2а). Но при $[O_2]_0 = 1\%$ стабильно сохраняется его остаточная концентрация на уровне $\sim 0.05\%$. Примерно такая же по величине неполная конверсия кислорода наблюдалась и в опытах по парциальному окислению метана [5, 6].

Кинетическая модель не только качественно описывает критический характер перехода реакции в данных условиях в область воспламенения, но и дает вполне удовлетворительное количественное описание экспериментальных результатов. Учитывая принятый принцип независимого построения модели [12], можно утверждать, что существующие теоретические представления вполне отвечают наблюдаемой кинетике процесса. К не имеющим пока объяснения расхождениям между результатами эксперимента и моделирования от-

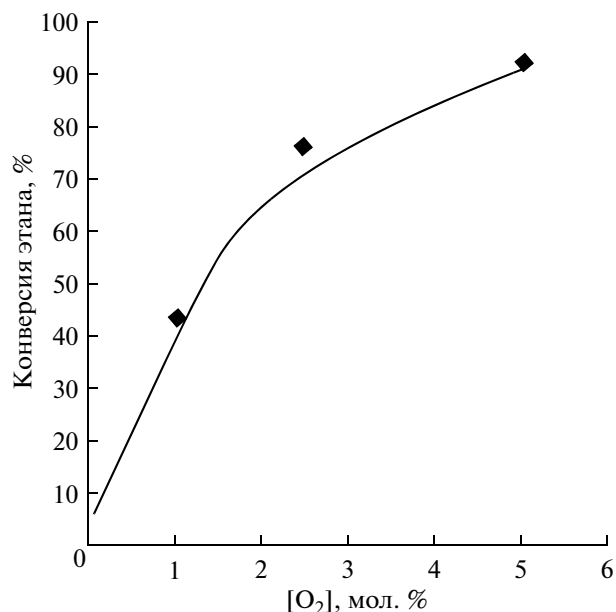


Рис. 4. Зависимость конверсии этана, достигаемой при температуре полного превращения кислорода, от начальной концентрации $[O_2]_0$ ($[C_2H_6]_0 = 5\%$, $t_p = 2$ с). Точки — эксперимент, сплошные линии — моделирование.

носится тот факт, что при всех концентрациях кислорода его расчетная конверсия достигает 100%. Кроме того, согласно результатам кинетического моделирования повышение концентрации кислорода увеличивает как температуру (рис. 2а), так и время, необходимое для достижения его 100%-ой конверсии (рис. 3а). В то же время в эксперименте рост концентрации кислорода с 2.5 до 5%, наоборот, несколько увеличивает конверсию кислорода и снижает время достижения ее квазистационарного значения (рис. 3а).

Повышение концентрации кислорода в смеси не только увеличивает максимальную степень превращения этана при заданной температуре, но и снижает время ее достижения (рис. 3б).

Практически полное превращение кислорода сопровождается лишь частичной конверсией этана, величина которой понижается с уменьшением начальной концентрации кислорода (отношения $[O_2]_0/[C_2H_6]_0$). При этом по мере увеличения начальной концентрации кислорода его расход в расчете на конвертированную молекулу этана монотонно возрастает. Соответственно степень превращения этана, достигаемая при температуре максимальной конверсии кислорода, увеличивается медленнее, чем начальная концентрация кислорода (рис. 4). Такой характер зависимости конверсии этана от концентрации кислорода, видимо, связан с увеличением расходования кислорода на окисление образующихся продуктов. В работе [18] наблюдалось интенсивное газофазное окисление

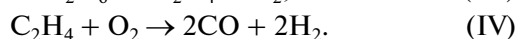
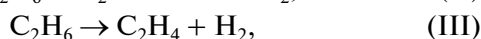
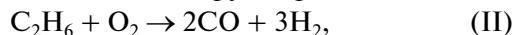
при атмосферном давлении богатых (эквивалентное соотношение от 3 до 10) смесей этилена с воздухом. Оно протекало примерно в том же диапазоне температур (начиная с 550°C) и приводило к образованию в основном тех же продуктов (CO, CH₄, CO₂), что хорошо описывалось газовой моделью. В [19] газозное окисление этилена (C₂H₄ : O₂ = 1 : 1) в смеси сильно разбавленной гелием начиналось при температурах выше 670°C и сопровождалось образованием, главным образом, воды и монооксида углерода, который образовывался с селективностью около 90%.

При дальнейшем увеличении температуры выше температуры полного превращения кислорода конверсия этана сравнительно медленно возрастает, оставаясь, тем не менее, ниже конверсии кислорода даже при эквимольном соотношении между кислородом и этаном. Это хорошо согласуется с литературными данными [8, 17, 20], согласно которым этан существенно отличается от более тяжелых гомологов. При окислительном крекинге последних конверсия кислорода, как правило, немного ниже или равна конверсии самого углеводорода [20, 21].

Соотношение между количеством израсходованных этана и кислорода, достигаемое при температуре полной конверсии кислорода, монотонно снижается с увеличением концентрации кислорода от ~2 при [O₂]₀/[C₂H₆]₀ = 0.2, что формально соответствует брутто-реакции



до ~1 при [O₂]₀/[C₂H₆]₀ = 1. Это может быть связано с увеличением вклада брутто-реакций



Кинетическая модель хорошо описывает экспериментальную зависимость конверсии этана от начальной концентрации кислорода (рис. 4).

Из рис. 2 следует, что при постоянной концентрации [C₂H₆]₀ = 5% и концентрациях [O₂]₀ < 2.5% температуры начала реакции и достижения полной конверсии кислорода повышаются по мере роста начальной концентрации [O₂]₀. Формально это можно объяснить ингибированием радикального процесса окисления этана кислородом. Аналогичное явление наблюдалось в работе [19], где в очень близких условиях газозное дегидрирование этана в отсутствие кислорода начиналось при температуре на 40°C ниже, чем в его присутствии, т.е. кислород также ингибировал протекание процесса. Однако по мере повышения температуры в присутствии кислорода конверсия этана значительно увеличивалась и при 700°C достигала 75%, в то время как в его отсутствие — только 44%. Подобное ингибирование кислородом разветленно-цепного процесса было отмечено и при пар-

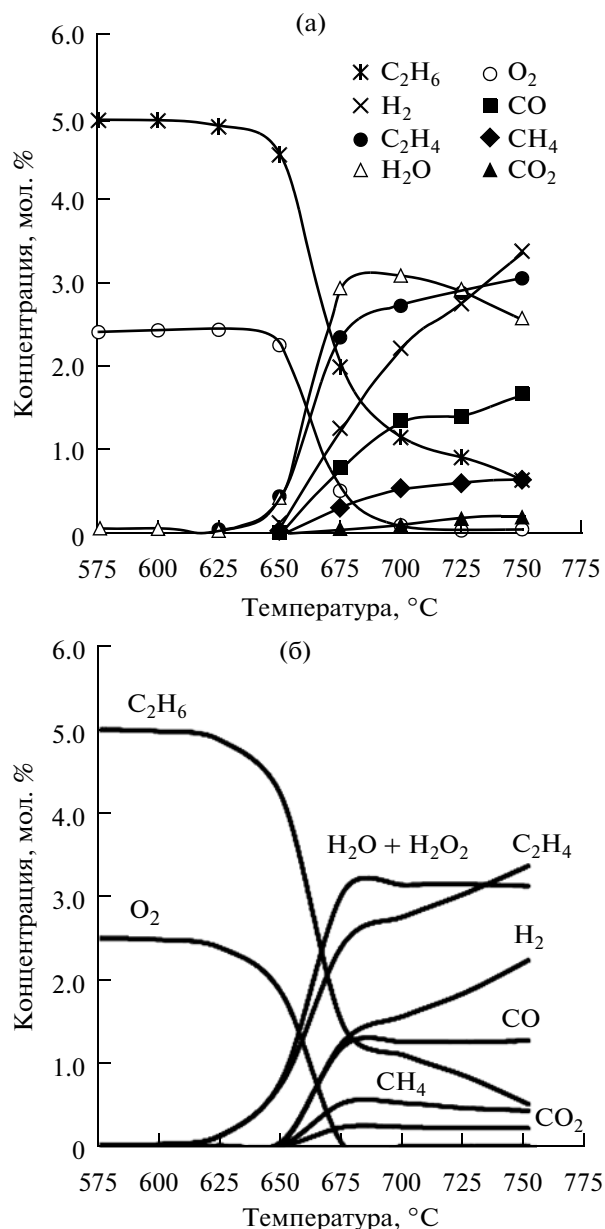


Рис. 5. Зависимость концентрации реагентов и продуктов от температуры ([C₂H₆]₀ = 5%, [O₂]₀ = 2.5%, t_p = 2 с): (а) — эксперимент, (б) — моделирование.

циальном окислении метана при высоких давлениях [5, 6].

Влияние температуры на состав продуктов

Зависимость концентрации реагентов и основных продуктов окисления этана от температуры реакции представлена на рис. 5. Как видно из графика, при низких температурах первичными продуктами окисления являются этилен и, видимо, вода, концентрацию которой рассчитывали, исходя из дисбаланса по кислороду. Оба эти продукта в наших условиях появляются одновременно

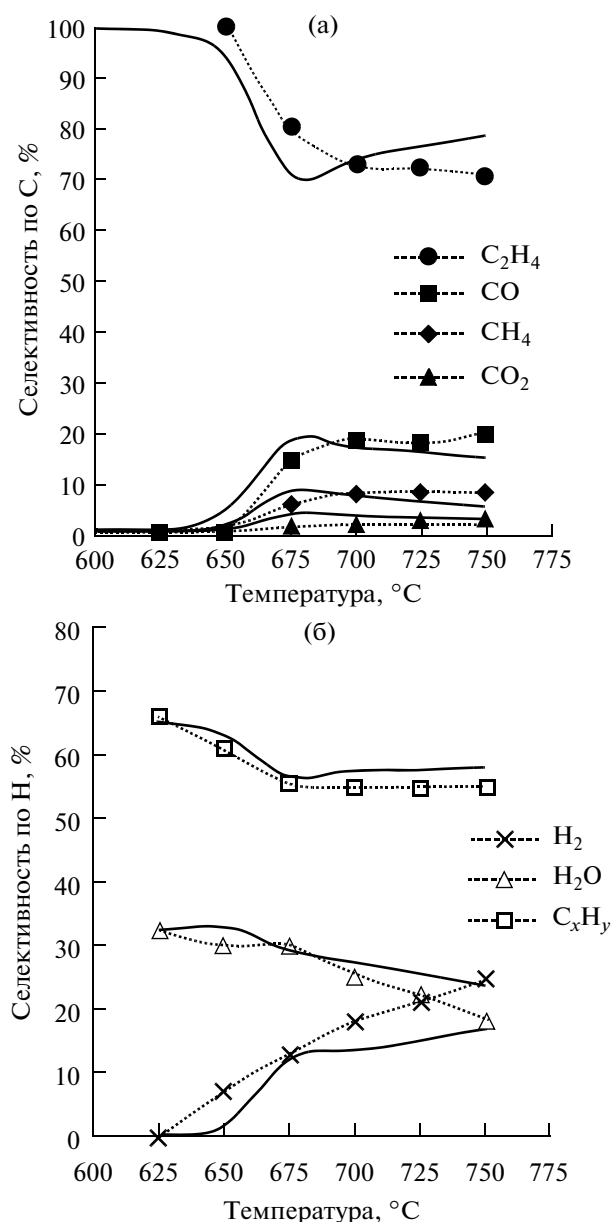


Рис. 6. Зависимости селективности образования продуктов по углероду (а) и водороду (б) от температуры ($[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_p = 2$ с). Точки и пунктирные линии — эксперимент, сплошные линии — моделирование.

с началом превращения реагентов. Все остальные продукты образуются при более высокой температуре и, за исключением водорода, в заметно более низкой концентрации.

Результаты моделирования указывают на образование наряду с водой и пероксида водорода. Экспериментально пероксид водорода не регистрируется, но, согласно результатам моделирования, он образуется преимущественно в области низких температур. Его максимальная концен-

трация достигает 0.44% при 650°C. При более высоких температурах он быстро распадется, что сопровождается резким увеличением скорости превращения этана. Это хорошо согласуется с представлением о том, что при окислении алканов в области температур выше 500°C распад пероксида водорода становится одной из основных реакций разветвления цепей [22]. Поэтому экспериментальные результаты сопоставляли с расчетной суммой концентраций воды и пероксида водорода.

Модель вполне адекватно описывает не только температурную зависимость и качественный состав продуктов, но и их количественный выход. Исключение составляет примерно вдвое заниженная концентрация водорода и немного заниженные концентрации CO и CH_4 . Причины этого еще предстоит выяснить.

Увеличение соотношения $H_2 : CO$ с температурой, вероятно, связано с возрастанием вклада реакции термического разрыва $C-H$ связи в этильном радикале, скорость которой в исследуемой температурной области значительно превышает скорость отрыва атома водорода кислородом [19]. Концентрация этилена после израсходования кислорода продолжает расти одновременно с концентрацией водорода, по всей видимости, вследствие термического дегидрирования этана при высоких температурах по реакции (III). Важным продуктом процесса является метан, образующийся при температурах выше 650°C, когда с заметной скоростью начинает протекать разрыв связи $C-C$ в этане и окислительный крекинг этилена [19].

Зависимость селективности образования продуктов окисления этана от температуры, представленная на рис. 6, соответствует рассмотренной выше температурной зависимости их концентраций. При температурах ниже 650°C и, соответственно, при малой степени превращения реагентов практически единственными продуктами окислительного превращения являются этилен и вода (при моделировании вместо воды рассматривали сумму воды и пероксида водорода). С повышением температуры до 700°C, когда достигается полное превращение кислорода, как расчетная, так и экспериментальная селективности образования этилена по углероду снижаются со 100 до ~70%. При дальнейшем росте температуры эти показатели изменяются незначительно. В том же температурном интервале селективности образования CO и CH_4 достигают 18–20 и 7–8% соответственно, а при дальнейшем повышении температуры также остаются практически неизменными. Вместе с тем во всем исследованном температурном диапазоне наблюдается почти линейное снижение селективности образования H_2O , сопровождаемое соответствующим повышением селективности образования H_2 . Это, как было отмечено выше, может быть связано

с увеличением скорости термического дегидрирования этана относительно его окислительного дегидрирования, а также перераспределением кислорода в пользу образования CO_x .

Таким образом, если при низких температурах и, соответственно, низкой конверсии этана протекает, главным образом, его окислительное дегидрирование, то при высоких температурах заметно возрастает вклад параллельных реакций термического крекинга и дегидрирования, а также глубокого окисления этана и этилена.

Влияние времени пребывания на состав продуктов

До момента полного израсходования кислорода концентрации всех продуктов реакции монотонно увеличиваются со временем (рис. 7). Концентрации этилена и воды, которые, как следует из рис. 7, являются первичными продуктами превращения этана, до этого момента почти совпадают, что соответствует брутто-реакции (I). Водород также образуется в значительных количествах уже при малых временах реакции вследствие высокой скорости термического дегидрирования при данной температуре (700°C). В то же время остальные продукты образуются с некоторой временной задержкой наиболее вероятно в результате вторичных реакций окисления этилена, рост концентрации которого начинает отставать от роста концентрации воды. Особенно наглядно об этом свидетельствуют результаты кинетического моделирования. Модель вполне адекватно описывает экспериментальные результаты (рис. 7б). Исключение составляет тот факт, что вследствие более высокой расчетной скорости окисления для достижения полного превращения кислорода согласно модели требуется примерно вдвое меньше времени, чем в эксперименте. Кроме того, модель предсказывает быстрое достижение полного превращения кислорода, в то время как в эксперименте этот процесс имеет более протяженный характер и даже сохраняется упомянутая выше остаточная концентрация кислорода.

После полного превращения кислорода (на что в данных условиях требуется немногим более 1 с) процесс практически останавливается, и концентрация образовавшихся продуктов в исследуемом интервале времени изменяется незначительно, несмотря на наличие еще достаточно большого количества этана. Это указывает на низкую скорость его пиролиза в отсутствие кислорода при данной температуре. Наблюдается лишь незначительный рост концентрации водорода и этилена за счет соответствующего снижения концентрации этана.

Постоянство концентрации паров воды после израсходования кислорода указывает на отсутствие сколько-нибудь заметного вклада газофазной паровой конверсии этана в этих условиях. Это соответствует данным [23], согласно которым при темпера-

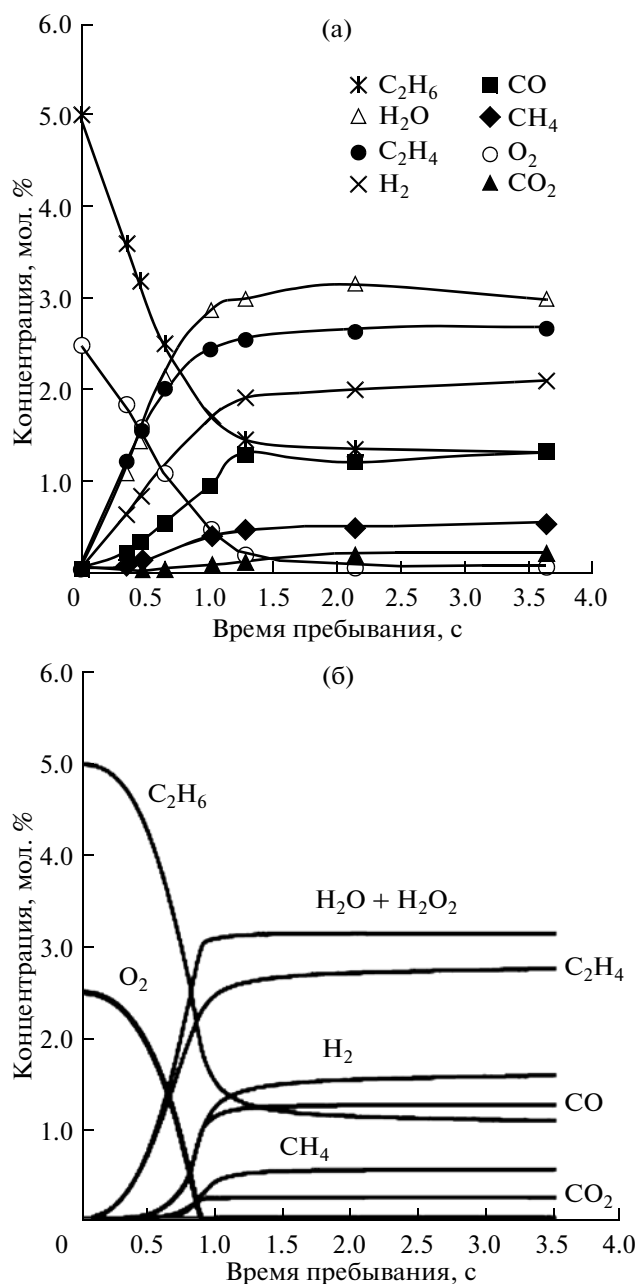


Рис. 7. Зависимости концентрации реагентов и продуктов от времени пребывания реакционной смеси в реакторе ($[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = 5\%$, $[\text{O}_2]_0 = 2.5\%$, 700°C): (а) – эксперимент, (б) – моделирование.

турах до 900°C , когда протекает активный газофазный пиролиз этана и его более тяжелых гомологов, в отсутствие катализатора конверсия водяного пара крайне низка и не превышает 5%.

Влияние концентрации кислорода на распределение продуктов

Начальная концентрация кислорода (соотношение $[\text{O}_2]_0/[\text{C}_2\text{H}_6]_0$) является наряду с темпера-

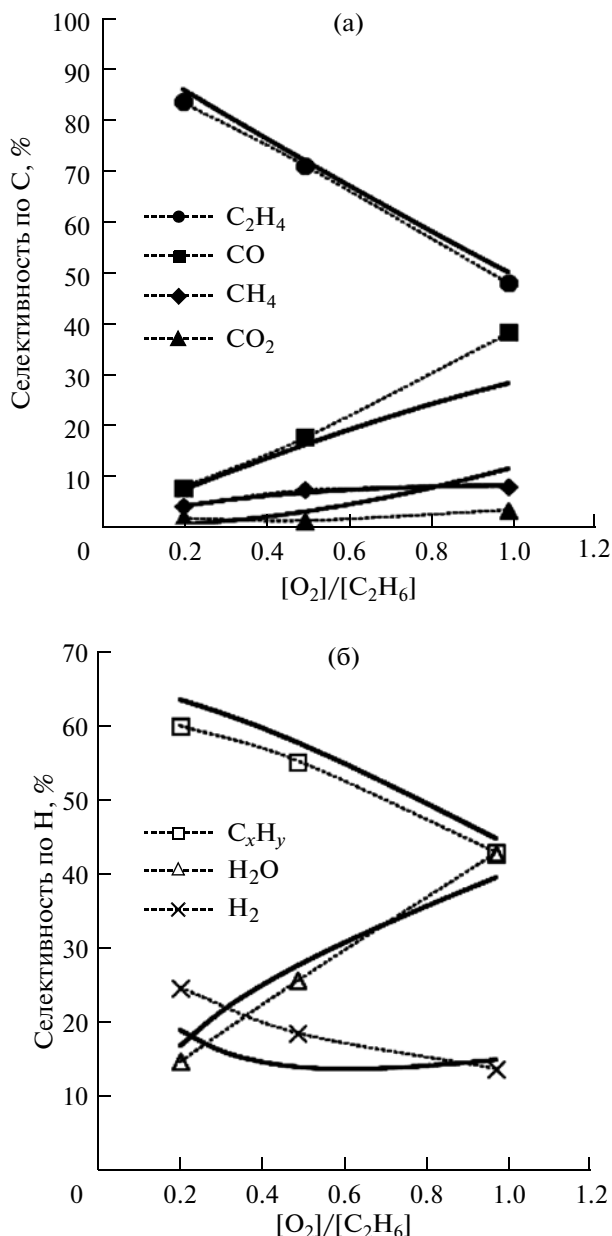


Рис. 8. Зависимости селективности образования продуктов по углероду (а) и водороду (б) от соотношения $[O_2]_0/[C_2H_6]_0$ ($[C_2H_6]_0 = 5\%$, 700°C , $t_p = 2$ с). Точки и пунктирные линии — эксперимент, сплошные линии — моделирование.

турой важнейшим параметром, влияющим не только на скорость процесса, но и на распределение продуктов. При прочих равных условиях (концентрация этана, время реакции и температура) увеличение начальной концентрации кислорода приводит к монотонному снижению селективности образования этилена, а также суммы углеводородов и водорода, повышая селективность образования кислородсодержащих продуктов — СО и воды (рис. 8).

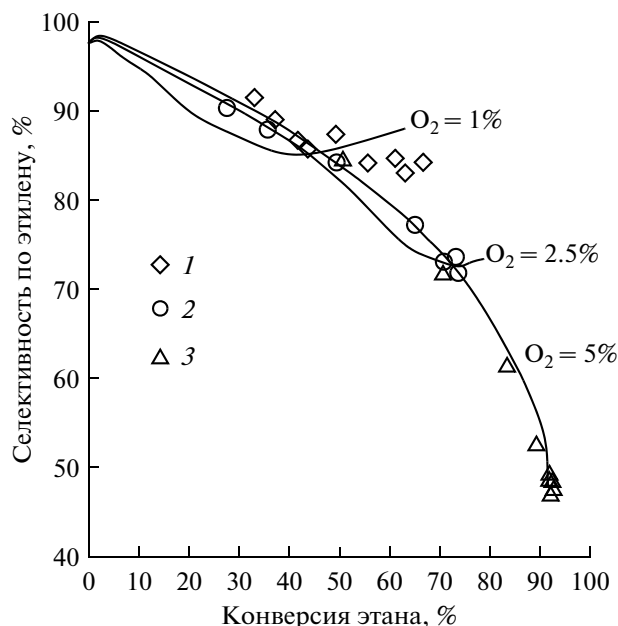


Рис. 9. Зависимость селективности образования этилена от конверсии этана ($[C_2H_6]_0 = 5\%$, 700°C , $t_p = 0.3\text{--}3.9$ с). Точки — эксперимент, сплошные линии — моделирование. $[O_2] = 1$ (1), 2.5 (2), 5% (3).

Несмотря на снижение селективности образования этилена при увеличении конверсии этана, его выход практически не зависит от концентрации кислорода в исследуемой области отношений $[O_2]_0/[C_2H_6]_0$ при конверсиях этана меньше 50% (рис. 9). При этом, как показало кинетическое моделирование, при конверсии этана до 40% возрастание концентрации кислорода от 1 до 2.5% даже повышает селективность образования этилена, что может быть связано с увеличением скорости реакций дегидрирования в присутствии O_2 .

Влияние концентрации этана

Чтобы выяснить, оказывают ли вторичные процессы заметное влияние на окислительную конверсию этана, были проведены эксперименты при различных начальных концентрациях этана, но одинаковом соотношении $[O_2]_0/[C_2H_6]_0 = 0.5$. Оказалось, что увеличение концентрации этана с 2 до 10% понижает температуру, при которой начинается превращение кислорода (температура воспламенения), и температуру, при которой достигается его полная конверсия, примерно на 75°C . Это вполне соответствует существующим представлениям о влиянии концентрации углеводорода на температуру его воспламенения. Моделирование качественно подтверждает экспериментальные результаты, однако согласно расчету влияние концентрации этана на температуру начала процесса выражено не так сильно, как в экс-

перименте. Следует отметить, что начальная концентрация этана практически не влияла на распределение продуктов процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство работ, посвященных газофазному окислительному крекингу легких алканов, как правило, связано с исследованием роли гомогенных реакций в каталитических процессах, протекающих при достаточно высоких температурах [2]. В работе [19] для изучения вклада газофазных реакций при окислительном дегидрировании этана в присутствии катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ были проведены опыты в пустом реакторе, имеющем вид U-образной кварцевой трубки. Температуру в реакторе поднимали со скоростью 15 град/мин до 700°C и выдерживали систему при этой температуре в течение 20 мин для завершения процесса. Состав газа на выходе из реактора анализировали масс-спектрометрически. Концентрации этана и кислорода в смеси, разбавленной гелием, на входе в реактор составляли по 2%. Время пребывания в объеме реактора при расчете на стандартные условия равнялось 6 с. Процесс начинался при 650°C, и в нем образовывались почти одинаковые количества C_2H_4 и H_2 . При 655°C появлялись CO и H_2O и в меньших количествах CH_4 и CO_2 . При низкой конверсии этана первичный продукт — этилен — образовывался с селективностью более 95%. С ростом температуры селективность снижалась, составляя тем не менее при 700°C (когда конверсия этана равнялась 80%) больше 60%. Основным побочным продуктом был CO . Селективность его образования достигала 30%, в то время как CO_2 регистрировался в незначительных количествах, и селективность его образования составляла менее 2%. Таким образом, несмотря на некоторые различия в составе исходной смеси, температурная граница начала процесса и распределение продуктов в работе [19] близки к нашим результатам.

По экспериментальным условиям ближе всего к нашему исследованию стоит работа [20], в которой время реакции составляло 2.4 с, начальная концентрация этана в гелии $[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = 6\%$, а отношение $[\text{O}_2]_0/[\text{C}_2\text{H}_6]_0$ варьировалось от 0.2 до 1. Хотя температура, при которой изучали окислительное дегидрирование этана в этой работе, была несколько ниже и изменялась в более узком интервале (575–650°C), а реактор был частично заполнен кусочками кварца, в целом полученные результаты вполне сопоставимы с нашими данными. Заметная конверсия, близкая для обоих реагентов, начиналась при температуре выше 575°C, достигая при соотношении $[\text{O}_2]_0/[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = 1$ и максимальной температуре эксперимента (650°C) значений 80 и 90% для этана и кислорода

соответственно. В нашей работе такая же конверсия этана наблюдалась при температуре примерно на 25°C выше, что разумно объяснить небольшими различиями в экспериментальных условиях. Основными углеродсодержащими продуктами в работе [20] были этилен и оксиды углерода (главным образом CO), выход которых при 650°C был равен 56 и 20% соответственно. Это хорошо согласуется со значением выхода этилена, наблюдавшимся нами при близкой конверсии этана и таком же соотношении реагентов.

Влияние природы газовой среды и поверхности реактора на процесс окислительного крекинга этана рассмотрено в работе [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс газофазного оксипиролиза этана носит явно выраженный разветвленно-цепной характер с предельным переходом в область воспламенения при температуре ~650°C. Превращение этана и кислорода в их эквимольной смеси протекает с соотношением расхода реагентов близким к 1.

Повышение концентрации кислорода и соотношения кислород : этан приводит к увеличению конверсии этана. Вместе с тем отношение израсходованных количеств кислорода и этана при температуре достижения полной конверсии кислорода монотонно повышается с ростом концентрации O_2 , поскольку увеличивается расходование последнего на образование вторичных продуктов окисления.

При достижении полной конверсии кислорода конверсия этана продолжает увеличиваться с ростом температуры, видимо, из-за увеличения вклада реакций термического пиролиза.

Увеличение концентрации этана снижает температуру начала конверсии реагентов, а увеличение концентрации кислорода ее немного повышает.

Первичными продуктами оксипиролиза являются этилен и вода, но по мере роста конверсии этана селективность их образования снижается за счет повышения селективности образования CO , водорода и метана.

Увеличение соотношения кислород : этан сопровождается снижением селективности образования этилена за счет повышения селективности образования CO . При этом выход этилена при небольших конверсиях этана практически не зависит от начальной концентрации кислорода.

Кинетическая модель газофазного окисления углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_2$, разработанная на основе независимых кинетических данных, вполне адекватно описывает экспериментально наблюдаемые закономерности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума РАН № 3 “Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья” и Программы Отделения химии и наук о материалах РАН № 7 “Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asche F., Oglend A., Osmundsen P.* // Energy Policy. 2012. V. 47. P. 117.
2. *Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 790.
3. *Арутюнов В.С., Быховский М.Я., Синев М.Ю., Корчак В.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 8. С. 1493.
4. *Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Шмелев В.М., Кирюшин А.А.* // Газохимия. 2010. № 1 (11). С. 16.
5. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
6. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
7. *Huynh L.K., Shoaibi A.Al., Carstensen H.-H., Dean A.M.* // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2009. V. 54(1). P. 56.
8. *Choudhary V.R., Mulla S.A.R.* // AIChE J. 1997. V. 43. P. 1545.
9. *Deanesly R.M., Watkins C.H.* // Chem. Eng. Prog., 1951. V. 47. № 3. P. 134.
10. *Шеверденкин Е.В., Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Соколов О.В.* // Теор. основы хим. техн. 2004. Т. 38. № 3. С. 332.
11. *Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Шеверденкин Е.В.* // Теор. основы хим. техн. 2005. Т. 39. № 5. С. 516.
12. *Sinev M., Arutyunov V., Romanets A.* // Adv. Chem. Eng. 2007. V. 32. P. 171.
13. <http://kinetics.nist.gov>
14. *Arutyunov V.S., Dubovitskiy V.A., Karnaukh A.A., Sinev M.Yu.* // Proc. 15th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice (Czech Republic), 2012. Part II. P. 407.
15. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
16. <http://www.kintecus.com/>
17. *Mulla S.A.R., Buyevskaya O.V., Baerns M.* // Appl. Catal. A. 2002. V. 226. P. 73.
18. *Jallais S., Bonneau L., Auzanneau M., Naudet V., Bocquel-Macal S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 5659.
19. *Heracleous E., Lemonidou A.A.* // Appl. Catal. A. 2004. V. 269. P. 123.
20. *Machli M., Boudouris C., Gaab S., Find J., Lemonidou A.A., Lercher J.A.* // Catal. Today. 2006. V. 112. P. 53.
21. *Beretta A., Piovesan L., Forzatti P.* // J. Catal. 1999. V. 184. P. 455.
22. *Herbinet O., Husson B., Serinyel Z., Cord M., Warth V., Fournet R., Glaude P.-A., Sirjean B., Battin-Leclerc F., Wang Z., Xie M., Cheng Z., Qi F.* // Combust. Flame. 2012. V. 159. P. 3455.
23. *Schadel B.T., Duisberg M., Deutschmann O.* // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 42.
24. *Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413–419.