

УДК 541.126

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА ГАЗОФАЗНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ЭТАНА

© 2013 г. Р. Н. Магомедов^{1,*}, А. Ю. Прошина¹, Б. В. Пешнев², В. С. Арутюнов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва

*E-mail: tetratonat@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.11.2012 г.

Исследовано влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газофазный окислительный крекинг разбавленных смесей этана при атмосферном давлении, температурах до 750°C и начальном соотношении реагентов $[C_2H_6]_0/[O_2]_0 = 2$.

DOI: 10.7868/S0453881113040126

Настоящая работа является продолжением исследования газофазного окислительного крекинга этана в разбавленных смесях ($[C_2H_6]_0 \leq 10\%$) при низкой начальной концентрации кислорода [1]. Целью работы было изучение влияния на скорость и распределение продуктов окислительного крекинга этана газовой среды и процессов, протекающих на поверхности кварцевого реактора и высокоактивного гетерогенного катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили при атмосферном давлении на установке проточного типа, подробно описанной в публикации [1]. В настоящей работе наряду с азотом процесс осуществляли в атмосфере гелия и метана. Кварцевый реактор длиной 200 мм имел внутренний диаметр 14 мм при отношении поверхности к объему $S/V = 5.4 \text{ см}^{-1}$ (с учетом поверхности кварцевых карманов для термопар). В некоторых опытах на кварцевой сетке, расположенной во входной части реактора, размещали небольшой слой катализатора. Для изучения роли поверхности в ряде экспериментов использовали кварцевый реактор с внутренним диаметром 8 мм ($S/V = 13.3 \text{ см}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние природы газовой среды

Как было показано в работе [1], окислительный крекинг этана в атмосфере азота при температурах 600–750°C протекает по разветвленно-цепному механизму, поэтому свойства газовой среды могут заметно влиять на процесс. На рис. 1 показана температурная зависимость конверсии

кислорода при окислительном крекинге этана в различной газовой среде.

Использование вместо азота гелия, имеющего более высокую теплопроводность, повышает температуру начала реакции (рис. 1). Азот обладает более высокой молярной теплоемкостью и более эффективен по сравнению с гелием в качестве “третьего тела” в реакциях рекомбинации радикалов. Благодаря этому он в большей степени, чем гелий, сужает концентрационные пределы

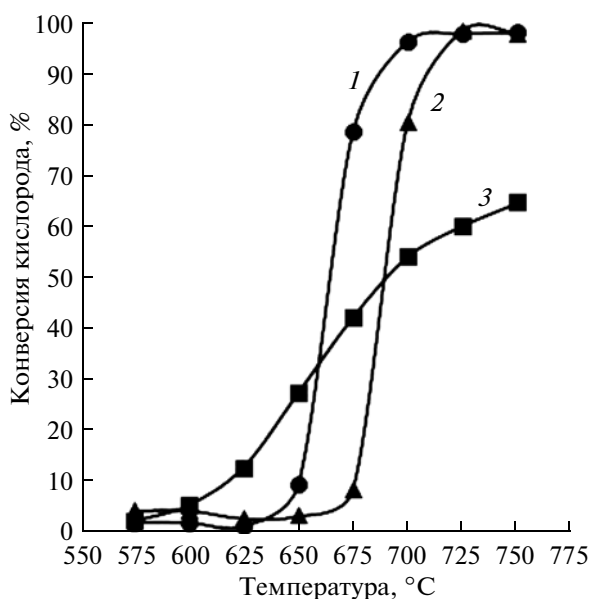


Рис. 1. Зависимость конверсии кислорода от температуры в среде N_2 (1), He (2) и CH_4 (3). $[C_2H_6]_0 \approx 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_p = 2 \text{ с}$.

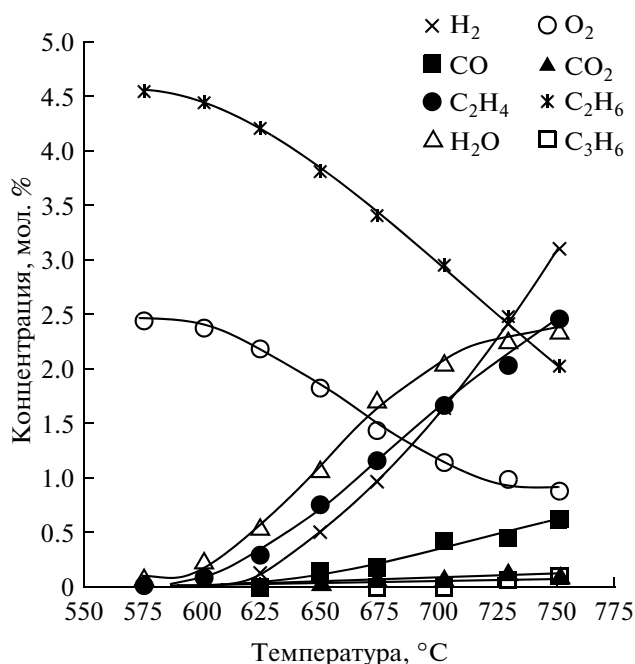


Рис. 2. Зависимость концентрации реагентов и основных продуктов окислительного крекинга этана в среде метана от температуры. $[C_2H_6]_0 = 4.6\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_p = 2$ с.

воспламенения близких к стехиометрическому соотношению метан-воздушных смесей [2]. Однако, учитывая особенности струевого реактора небольшого диаметра и незначительный тепловой эффект окисления богатых и сильно разбавленных смесей этана и кислорода, видимо, более существенное влияние на процесс оказывает именно высокая теплопроводность гелия.

Окисипиролиз этана в избытке метана

Особый интерес представляет окисление этана в большом избытке метана, что соответствует реальному составу природных и попутных газов. Метан обладает значительно более высокой теплоемкостью, чем азот и гелий. Исследование процесса воспламенения алканов C_1-C_5 в ударных трубах [3] показало: задержка воспламенения метана почти на порядок превышает задержку воспламенения алканов C_2-C_5 , что связано с низкой реакционной способностью метана по сравнению даже с этаном. При секундных временах реакции заметный пиролиз метана начинается только при температурах выше $1000^\circ C$ [4, 5]. Но в условиях радикально-цепного превращения этана метан нельзя рассматривать как инертный газ, и поэтому его влияние на процесс более сложно для интерпретации.

Из рис. 1 видно, что в присутствии метана характер зависимости конверсии кислорода от тем-

пературы кардинально изменяется. При температурах ниже $650^\circ C$ в среде метана конверсия кислорода увеличивается, что формально можно рассматривать как промотирование окисления этана метаном. Можно предположить, что это является следствием образования метилпероксидных радикалов, которые обеспечивают высокую эффективность разветвления цепей при низкотемпературном окислении метана [6, 7]. Выше $650^\circ C$ конверсия кислорода становится меньше, чем в среде азота и гелия, что может быть связано с более высокой теплоемкостью метана и его более высокой эффективностью в качестве третьего тела при рекомбинации радикалов. Специально следует отметить, что температурная граница перехода от промотирующего к ингибирующему действию метана ($\sim 650^\circ C$) практически соответствует температуре, выше которой концентрация метилпероксидных радикалов становится пренебрежимо низкой [7].

Поскольку при окислении этана в избытке метана не происходит быстрого изменения концентрации реагентов, увеличивается точность определения эффективной энергии активации этого процесса $E_{C_2H_6}$. В приближении первого порядка реакции по кислороду $E_{C_2H_6} \approx 35$ ккал/моль, что вполне соответствует эффективной энергии активации высокотемпературного окисления алканов C_{2+} (~ 30 ккал/моль) [8].

Температурная зависимость концентрации реагентов и продуктов окислительного крекинга этана в избытке метана (рис. 2) подтверждает отсутствие резкого ускорения процесса в диапазоне до $750^\circ C$. При этом состав продуктов, образующихся в присутствии метана, не отличается от того, который наблюдался при разбавлении азотом [1] и гелием. Как видно из рис. 2, при $625^\circ C$ происходит преимущественно окислительное дегидрирование этана, основными продуктами которого являются этилен и вода. С увеличением температуры возрастает вклад реакций глубокого окисления и термического дегидрирования, приводящих к образованию CO и водорода, концентрация которого при температурах выше $700^\circ C$ уже превосходит концентрацию этилена. Как в среде азота и гелия, наиболее вероятно протекают реакции с образованием метана, характерные для крекинга. Но количественно оценить выход метана при его большой концентрации сложно, так как в ходе реакции он одновременно и образуется, и расходуется. Об этом свидетельствует то, что в продуктах реакции содержится больше углерода, чем в израсходованном этане. Трудно судить и о конверсии этана, образующегося при рекомбинации метильных радикалов, так как их концентрация в избытке метана должна быть значительно выше. Кроме того, выход пропилена в среде метана выше, чем в среде инертных разбавителей,

что может быть результатом взаимодействия метильных радикалов с этиленом.

Зависимость конверсии кислорода от времени пребывания в реакторе (t_p) при окислении этана в избытке метана (рис. 3) заметно отличается от той, которая наблюдалась при разбавлении этана азотом или гелием. При 700°C скорость превращения кислорода в среде метана практически не изменяется и существенно ниже, чем в среде азота или гелия, что, скорее всего, свидетельствует о том, что реакция протекает вне пределов разветленно-цепного процесса или о квазистационарном характере разветвлено-цепного процесса [6, 7] в данных условиях.

Влияние поверхности кварцевого реактора

В лабораторных реакторах небольшого диаметра с достаточно высоким отношением S/V , даже изготовленных из таких относительно инертных материалов как кварц, трудно исключить влияние поверхности на протекание газофазного процесса. Известно, что наличие дополнительной поверхности может не только замедлять радикально-цепную газофазную реакцию, способствуя гетерогенному обрыву цепей, но и вызывать определенные изменения в химии протекающих процессов, а это, в свою очередь, приводит к изменению состава продуктов [9]. В этой связи было важно оценить характер влияния и возможный вклад в окиспиролиз этана процессов, протекающих на поверхности реактора. С этой целью было проведено сравнение результатов окислительного пиролиза этана в кварцевых реакторах с внутренним диаметром 14 мм ($S/V = 5.4 \text{ см}^{-1}$) и 8 мм ($S/V = 13.3 \text{ см}^{-1}$).

Как видно из рис. 4, при одинаковых временах пребывания реакция в реакторе меньшего диаметра начинается при температуре на 50°C выше, чем в большем реакторе, т.е. процесс замедляется. Можно предположить, что подобное ингибирование окислительного процесса при увеличении относительного вклада реакций на поверхности связано с уменьшением концентрации гидропероксидных радикалов HO_2 , образующихся при взаимодействии этана и этильных радикалов с кислородом, которые легко гибнут в реакциях обрыва цепи на поверхности реактора [10]. Повышение температуры приводит к увеличению количества радикалов HO_2 в системе, что сопровождается их рекомбинацией и последующим распадом H_2O_2 с образованием очень активных гидроксильных радикалов OH , увеличивающих скорость процесса [10]. Но при 750°C, когда вклад реакций термического пиролиза становится уже значительным, конверсия этана в реакторах с разным соотношением S/V практически совпадает.

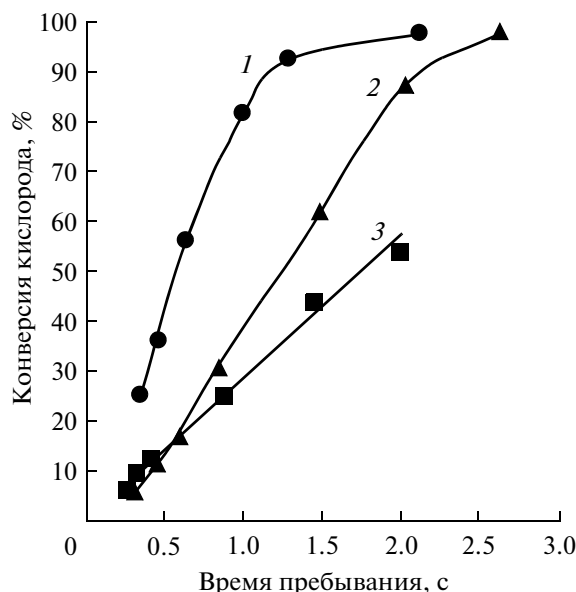


Рис. 3. Зависимость конверсии кислорода от времени пребывания в реакторе в среде N_2 (1), He (2) и CH_4 (3). $[\text{C}_2\text{H}_6]_0 \approx 5\%$, $[\text{O}_2]_0 = 2.5\%$, 700°C.

Селективность образования основных углерод-содержащих продуктов в реакторах различного диаметра почти одинакова, что свидетельствует о незначительном влиянии в исследуемых условиях кварцевой поверхности реактора на образование продуктов.

Влияние платиносодержащего катализатора

В настоящее время большое внимание уделяется окислительному дегидрированию легких алканов при малых временах их контакта с высокоактивным катализатором, который в результате протекающих на нем реакций глубокого окисления разогревается до 800–1100°C. В работе [11] впервые было исследовано селективное окислительное дегидрирование этана на нанесенном платиновом катализаторе с сотовой структурой при атмосферном давлении, температурах 850–1000°C и миллисекундных временах контакта. По данным [9, 12] образование целевых продуктов в таких условиях происходит в основном в газовой фазе. Такая организация процесса очень привлекательна для практической реализации, так как позволяет значительно увеличить объемную производительность реактора, работающего в автотермическом режиме благодаря выделению тепла в реакциях каталитического окисления.

Поскольку газофазный окислительный крекинг этана протекает по радикально-цепному механизму, лимитирующей стадией которого является зарождение цепей, было важно исследовать возможность ускорения газофазной реакции в присутствии высокоактивного катализатора. Предполагалось,

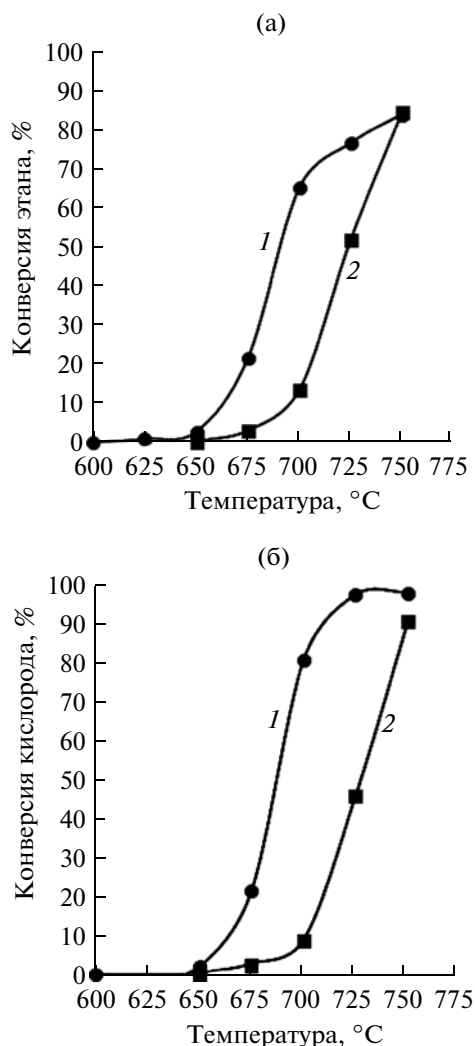


Рис. 4. Зависимости конверсии этана (а) и кислорода (б) в среде азота от температуры в кварцевых реакторах с внутренним диаметром 14 мм (1) и 8 мм (2). $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_p = 1$ с.

что это может способствовать понижению температуры и/или времени протекания процесса в результате гетерогенной активации этана с последующим выходом активных продуктов в газовую фазу. Для этого на кварцевую сетку, расположенную на входе в вертикально расположенный реактор, насыпали слой дробленого кварца, а затем фракцию катализатора 0.5–0.8 мм с высотой слоя около 4 мм. В опытах использовали промышленный катализатор среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции ИПМ-02, содержащий 0.2% платины, нанесенной на смесь $\gamma-Al_2O_3$ и синтетического морденита. Условное время контакта реагентов с катализатором составляло ~ 0.06 с, а время их пребывания в пустом нагретом объеме за слоем катализатора 0.8–0.9 с (600–750°C). Процесс проводили при температурах от 200 до 750°C, концен-

трации этана 5%, отношении $[C_2H_6]_0/[O_2]_0 = 2$ и разбавлении смеси азотом.

При нагревании реактора с катализатором всего до 200°C протекание процесса сопровождалось заметным ($\sim 40^\circ C$) разогревом слоя катализатора относительно температуры реактора и газового потока. По мере увеличения температуры реактора разогрев уменьшался вплоть до его полного исчезновения при температурах реактора выше 700°C. Уже при температуре реактора 300°C достигалась почти полная конверсия кислорода ($\sim 95\%$), при этом конверсия этана составляла всего $\sim 11\%$, что примерно соответствует стехиометрии его полного окисления при данном начальном соотношении кислород : этан (рис. 5). Дальнейшее нагревание реактора приводило к заметному увеличению конверсии этана только при температуре выше 650°C, которая соответствует началу газофазного процесса (рис. 5б).

Ниже 400°C единственными продуктами оксипиролиза этана, образующимися в присутствии катализатора со 100%-ной селективностью, являются CO_2 и H_2O (рис. 6). Выше 400°C появляются продукты парциального окисления — CO и H_2 . Последующий рост селективности их образования сопровождается снижением селективности образования CO_2 и H_2O , что можно интерпретировать как возрастание вклада эндотермических каталитических реакций парового и углеводородного риформинга этана, протеканию которых благоприятствует повышение температуры. При температурах выше 650°C значительно увеличивается селективность образования этилена и одновременно снижается селективность образования CO_x (рис. 6).

Таким образом, при проведении реакции в изотермическом струевом реакторе наличие Pt-содержащего катализатора на входе в реактор приводит к каталитическому окислению небольшой доли этана до CO_x и H_2O с практически полной конверсией кислорода. В этих условиях в свободном объеме реактора за слоем катализатора при достаточно высоких температурах протекает безкислородный газофазный пиролиз этана. Существенный рост концентрации этилена, наблюдающийся только при температурах выше 650°C, происходит в результате увеличения скорости газофазного пиролиза этана и сопровождается быстрым снижением селективности образования CO_x и H_2O . Из-за отсутствия кислорода в объеме реактора за слоем катализатора конверсия этана оказывается заметно более низкой, чем при его газофазном оксипиролизе в отсутствие катализатора (рис. 5).

Необходимо отметить, что помимо более высокой концентрации CO_x и H_2O , образующихся на поверхности Pt-содержащего катализатора, в

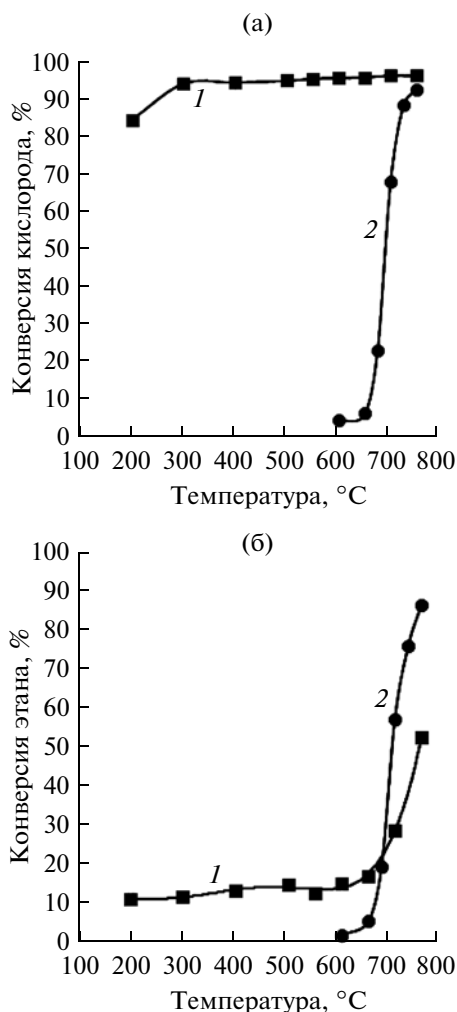


Рис. 5. Зависимости конверсии кислорода (а) и этана (б) от температуры в присутствии на входе в реактор катализатора ИПМ-02 (1) и в его отсутствие (2). $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[C_2H_6]_0/[O_2]_0 = 2$, время контакта с катализатором 0.06 с, время пребывания в свободной нагретой части реактора 0.8–0.9 с.

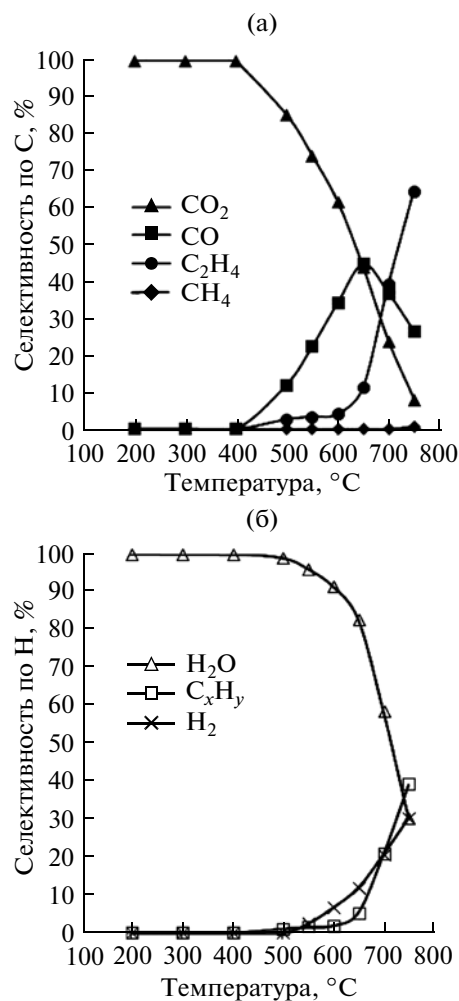


Рис. 6. Зависимости селективности образования продуктов по углероду (а) и водороду (б) от температуры в присутствии катализатора ИПМ-02. $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[C_2H_6]_0/[O_2]_0 = 2$, время контакта с катализатором 0.06 с, время пребывания в свободной нагретой части реактора 0.8–0.9 с.

присутствии последнего наблюдается значительно более низкая концентрация CH_4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для практической реализации процессов, основанных на газофазном парциальном окислении алканов C_{2+} , входящих в состав природных и попутных газов, принципиальное значение имеет изучение их окислительного крекинга в присутствии большого избытка метана. Наши исследования показали, что при температурах до 650°C большой избыток метана ускоряет окислительный крекинг этана по сравнению с процессом, проводимым в среде азота или гелия, но сильно замедляет его при более высоких температурах. Ускоряющее действие метана на окислительный

крекинг этана качественно подтверждается результатами кинетического моделирования с использованием детальной модели окисления углеводородов C_1-C_2 [13]. Таким образом, необходимо учитывать не только физические свойства газовой среды, в которой протекает процесс (теплоемкость, теплопроводность), и ее эффективность в реакциях рекомбинации радикалов, но и взаимное влияние углеводородов в условиях их совместного окислительного превращения, которое практически всегда имеет место при конверсии реальных газов.

Размеры реактора (отношение поверхности к объему) и материал его поверхности также влияют на протекание процесса. Увеличение отношения S/V в реакторе увеличивает скорость ингибирования радикально-цепного процесса, что, вероятнее

всего, связано с обрывом цепей на поверхности. Подобное замедление газофазного процесса наблюдалось в работе [14] при изучении окислительного дегидрирования *n*-бутана. При фиксированной температуре заполнение нагреваемой части реактора дробленным кварцем понижало скорость реакции более, чем на порядок, хотя время пребывания уменьшалось при этом только в два раза. При температуре 580°C и $t_p = 1.8$ с конверсия бутана в присутствии дробленого кварца составляла 2.5%, в то время как в пустом реакторе в тех же условиях она достигала 62%. Авторы сделали вполне естественное предположение, что при большом отношении S/V вклад гомогенных реакций уменьшается вследствие обрыва цепей в результате взаимодействия радикалов с поверхностью. В работе [15] парциальное окисление *n*-гексана (7.8% в воздухе) в реакторе, полностью заполненном частицами карборунда, начиналось при 400°C, в то время как в пустом реакторе при той температуре его конверсия составляла уже ~45%. В той же работе [15] замена стального реактора на реактор из стекла приводила к снижению конверсии гексана и значительному увеличению селективности образования гексенов благодаря снижению селективности образования оксидов углерода. Таким образом, рассматривая газофазные процессы парциального окисления, следует принимать во внимание не только соотношение свободного объема и поверхности, но и каталитическую активность материала реактора и любой другой дополнительной поверхности.

Присутствие Pt-содержащего катализатора на входе в реактор сильно ускоряет процесс, который начинается уже при низких температурах. Это ускорение сопровождается преимущественно глубоким окислением небольшой части этана на поверхности катализатора. При этом последующий заметный рост конверсии этана и образование этилена происходят только при температурах, при которых с заметной скоростью начинают протекать газофазные реакции.

Аналогичные наблюдения были сделаны в работе [16], где воспламенение смеси этана и воздуха ($[C_2H_6]/[O_2] = 2$), разбавленной аргоном, в присутствии монолитного катализатора с содержанием 1 мас. % платины при нагревании выше 200°C приводило к резкому увеличению конверсии кислорода до 90% и конверсии этана до 20%. Дальнейший нагрев реактора вплоть до температуры 650°C сопровождался медленным увеличением степени превращения этана и кислорода, а далее достигалась полная конверсия кислорода, и происходило резкое увеличение конверсии этана. Основными продуктами процесса при низкой степени превращения этана были оксиды углерода, водород и вода. Селективность образования диоксида углерода и воды уменьшалась с ростом температуры, в то время как образование моноок-

сида углерода и водорода увеличивалось вплоть до температуры 650°C, при которой селективность образования этих продуктов имела максимум. Выше 650°C начинала расти селективность образования этилена. В пустом реакторе газофазное превращение этана и кислорода начиналось при температурах выше 550°C, а резкое увеличение конверсии реагентов происходило в области температур выше 650°C, что согласуется с нашими данными.

Близкие результаты были получены в кольцевом реакторе при исследовании окислительного дегидрирования этана в разбавленной азотом смеси с соотношением $[C_2H_6]/[O_2] = 1$ в присутствии промышленного катализатора 5% Pt/ γ - Al_2O_3 [17].

В работе [18], в которой окислительный крекинг этана проводили в автотермическом режиме в присутствии Pt-катализаторов при температурах 950–1100°C и давлении 2.5 бар, было высказано предположение о двухстадийном механизме процесса. Применялись, главным образом, Pt-катализаторы, приготовленные методом пропитки различных оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и т.д.) и содержащие от 0.05 до 5% металла, а также сетки из платины и катализаторы на основе монолитных структур с содержанием 5 мас. % Pt. Время пребывания в зоне с катализатором составляло от 5 до 15 мс, а в пустом объеме за слоем катализатора 150–500 мс. Был сделан вывод, что на первой стадии происходит каталитическое окисление части этана, сопровождающееся выделением тепла, а затем, на второй стадии протекает газофазный термический крекинг оставшегося этана с образованием этилена. Роль катализатора ограничивается иницированием экзотермических реакций окисления и его влиянием на количество выделяемого тепла в зависимости от соотношения селективности процессов полного (в CO_2 и H_2O) и парциального (в CO и H_2) окисления. Катализатор, видимо, не влияет в сколько-нибудь значительной степени на последующий процесс крекинга, который протекает в газовой фазе после достижения достаточно высокой температуры.

Полученные нами результаты можно рассматривать как серьезный аргумент в пользу представлений о двухстадийном механизме окислительного крекинга легких алканов в присутствии высокоактивных Pt-содержащих катализаторов [9].

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. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. №4. (этот номер)
2. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. М.: Химия, 1987. 241 с.
3. Burcat A., Scheller K., Lifshitz A. // Combust. Flame. 1971. V. 16. P. 29.
4. Арутюнов В.С. Веденеев В.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 12. С. 2663. [Rus. Chem. Rev. 1991. V. 60. P. 1384.]
5. Keramiotis Ch., Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A., Esarte C., Sanchez N.E., Millera A., Bilbao R., Alzue-ta M.U. // Energy. 2012. V. 43. P. 103.
6. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
7. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
8. 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.
9. Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. // Успехи химии. 2012. Т. 81. №. 9. С. 790. [Rus. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 9. P. 790.]
10. Heracleous E., Lemonidou A.A. // Appl. Catal. A. 2004. V. 269. P. 123
11. Huff M., Schmidt L.D. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11815.
12. Baerns M., Buyevskaya O. // Catal. Today. 1998. V. 45. P. 13.
13. 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.
14. Lemonidou A.A., Stambouli A.E. // Appl. Catal. A. 1998. V. 171. P. 325
15. Friedrich H. B., Govender N., Mathebula M. R. // Appl. Catal. A. 2006. V. 297. P. 81
16. Silberova B., Fathi M., Holmen A. // Appl. Catal. A. 2004. V. 276. P. 17.
17. Beretta A., Ranzi E., Forzatti P. // Catal. Today. 2001. V. 64. P. 103.
18. Lange J.-P., Schoonebeek R.J., Mercera P.D.L., van Breukelen F.W. // Appl. Catal. A. 2005. V. 283. P. 243.