

УДК 541.126

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С РЕГУЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ ЭТИЛЕНА И СО ГАЗОФАЗНЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ КРЕКИНГОМ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

© 2014 г. Р. Н. Магомедов^{1,*}, А. В. Никитин¹, В. И. Савченко¹, В. С. Арутюнов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

*E-mail: tetratonat@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.02.2014 г.

Установлено, что при газофазном окислительном крекинге легких алканов C_2 – C_5 на соотношение этилена и СО в продуктах влияют как время пребывания в реакторе, так и температура процесса. Это происходит за счет изменения вклада каналов образования и/или расходования продуктов по мере увеличения степени превращения реагентов. Однако основным параметром, определяющим предельное соотношение этих продуктов, достигаемое в области глубоких конверсий обоих реагентов, является исходное соотношение углеводород/кислород. При переходе от этана к *n*-пентану изменяются каналы образования и, соответственно, состав основных продуктов окислительного крекинга. При этом с ростом числа атомов углерода в молекуле исходного алкана при постоянном соотношении алкан : кислород соотношение этилен : СО увеличивается за счет повышения концентрации этилена в продуктах. При окислительном крекинге алканов C_{2+} в составе природных газов необходимо учитывать влияние метана, который ингибирует окислительное превращение более тяжелых алканов при их окислении в инертной газовой среде. Это приводит к значительному снижению конверсии кислорода и повышению соотношения этилен : СО в продуктах реакции.

DOI: 10.7868/S0453881114050128

Проведенные нами исследования газофазного окислительного крекинга (ГОК) этана [1, 2] и более тяжелых алканов [3], а также литературные данные [4] показывают, что основными продуктами этого процесса являются этилен и СО, выход и соотношение которых в широких пределах можно регулировать параметрами процесса. Это открывает возможность проведения на базе данных продуктов последующих каталитических реакций карбонилирования или гидроформилирования с получением ряда ценных химических соединений [5], в том числе таких, которые могут найти практическое применение непосредственно в условиях нефтегазовых промыслов. Более того, это позволяет рассматривать возможность создания альтернативных GTL (Gas-to-liquids) технологий, не требующих предварительной конверсии природного газа в синтез-газ и потому более простых с технологической точки зрения, применение которых может быть экономически оправдано даже при небольших объемах перерабатываемого газа [5]. Однако практическая реализация таких процессов требует более детального понимания кинетики образования продуктов окислительного крекинга легких алканов и исследования путей оптимизации их выхода и соотношения

в зависимости от предполагаемого состава синтезируемых на их основе соединений. В настоящее время такие исследования практически отсутствуют, лишь в работе [6] упоминается потенциальная возможность одновременного получения синтез-газа и ненасыщенных углеводородов окислительным крекингом легких алканов для последующего карбонилирования или гидроформилирования. В этой работе было показано, что при окислительном крекинге этана и изобутана на Pt/Al_2O_3 -катализаторе при автотермическом режиме проведения процесса выход ненасыщенных углеводородов может составлять 40–50% при варьировании выхода СО в диапазоне 15–40% соответственно. Это, в свою очередь, соответствует мольному соотношению этилен : СО от 1 : 1 до 1 : 2 при использовании этана в качестве сырья и мольному соотношению (этилен + пропилен) : СО в диапазоне (1 : 1)–(1 : 3) в случае превращения изобутана [6]. При этом подчеркивается, что в результате процесса может образовываться достаточное количество СО или синтез-газа для последующего карбонилирования или гидроформилирования ненасыщенных углеводородов.

Как было показано нами при исследовании влияния гетерогенных факторов на парциальное

окисление этана [2], образование продуктов крекинга, в данном случае этилена, при наличии на входе в реактор Pt-содержащего катализатора происходит, главным образом, в области высоких температур, когда с заметной скоростью начинают протекать реакции в газовой фазе. То есть газофазные реакции играют важную роль в образовании целевых продуктов процесса. Наряду с этим, известные преимущества некаталитических процессов в отношении требований к подготовке сырья, аппаратного оформления, отсутствие проблем, связанных со стабильностью работы катализатора, делают привлекательным переход к чисто газофазным процессам парциального окисления.

В настоящей работе исследовано влияние основных параметров газофазного окислительного крекинга легких алканов (температуры, времени пребывания реагентов в реакторе, исходного соотношения алкан : кислород) на состав продуктов и, прежде всего, соотношение этилена и СО. Помимо этого изучено распределение продуктов и изменение соотношения этилен : СО в ряду легких *n*-алканов от этана до пентана, а также влияние метана на процесс, которое необходимо учитывать при переработке природных газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили при атмосферном давлении на лабораторной установке с кварцевым реактором проточного типа с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм, подробно описанной в [1]. Использование трех независимых электронагревателей позволяло поддерживать достаточно равномерный температурный профиль в высокотемпературной зоне длиной приблизительно 200 мм. Температуру в зоне действия каждого нагревателя поддерживали с помощью регулятора температуры Термодат-13КТ5 (НПП “Системы контроля”, Россия) на основании сигнала трех термопар, установленных на заданном расстоянии друг от друга в кварцевом кармане диаметром 5 мм на оси реактора. Температурный профиль в реакторе определяли термопарой диаметром 1 мм, перемещаемой в отдельном кварцевом кармане диаметром 3 мм.

Эксперименты проводили с использованием заранее приготовленной и хорошо перемешанной смеси газов заданного состава. Использовали следующие баллонные газы: азот (ос. ч., 99.999%), кислород (повышен. ч., 99.7%), метан (ч., 99.99%), этан (ч., 99.99%), пропан (ч., 99.99%) и *n*-бутан (ч., 99.99%). Расход газа измеряли и регулировали в диапазоне от 1 до 30 нмл/с при помощи регулятора расхода EL-FLOW Select (“Bronkhorst High-Tech”, Нидерланды). Для дозирования пентана использовали перистальтический насос (“LONGER Precision Pump”, Китай) с приводом BT100-1F и головкой DG-2(10) с 10 роликами. Углеводород

перекачивался через трубку из химически стойкого материала Tygon F-4040-A. Расход пентана изменяли в диапазоне от 30 до 490 мкл/мин. Для опытов использовали *n*-пентан (для ВЭЖХ, ч., 95%, “Lab-scan”). Пентан подавали в реактор через испаритель с температурой 100°C, который одновременно являлся смесителем, для чего был частично заполнен кусочками кварца.

Исследования проводили при температурах от 500 до 750°C и времени пребывания реагентов в изотермической части реактора (t_p) от 0.3 до 5.3 с. Время пребывания рассчитывалось с учетом зависимости скорости потока газа от температуры в реакторе и являлось средним временем пребывания. Концентрация углеводородов в смеси в большинстве экспериментов составляла 5 мол. %, а концентрацию кислорода варьировали от 0 до 10 мол. %. В качестве газа-разбавителя или газовой среды в большинстве экспериментов использовали азот. Для изучения влияния метана, который является основным компонентом природных газов, окислительный крекинг алканов C_2-C_5 проводили также в среде метана. Так как окисление проводили с использованием сильно разбавленных смесей углеводородов и кислорода, условия в реакторе можно было считать близкими к изотермическим.

Газ на входе и выходе из реактора в установившемся режиме (при постоянном расходе газа и жидкости и постоянной температуре в реакторе) отбирали на хроматографический анализ. Концентрацию паров *n*-пентана рассчитывали исходя из расхода подаваемых жидкости и газовой смеси и определяли хроматографически. Расхождение между расчетной и измеренной концентрациями, как правило, не превышало 2–3% в исследуемых интервалах расходов. Линии отбора газа, изготовленные из металлических капилляров диаметром 2 мм, обогревали с помощью гибкого трубчатого электронагревателя до ~100°C для предотвращения конденсации паров воды и *n*-пентана и соединяли непосредственно с хроматографом.

Состав газа определяли на газовом хроматографе М 3700 (Россия) с тремя параллельными аналитическими каналами, позволявшими одновременно анализировать практически все компоненты парогазовых смесей. Хроматограф был оснащен тремя детекторами — одним пламенно-ионизационным (ПИД) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП). Подробное описание методики анализа приведено в работе [1]. Для разделения углеводородов C_1-C_5 на канале с ПИД использовалась капиллярная колонка HP-PLLOT Al_2O_3/KCl длиной 50 м и диаметром 0.53 мм. Баланс по углероду при окислительном крекинге алканов C_2-C_4 в исследуемых условиях сводился с точностью $\pm 5\%$. При окислительном крекинге *n*-пентана дисбаланс по углероду, как правило,

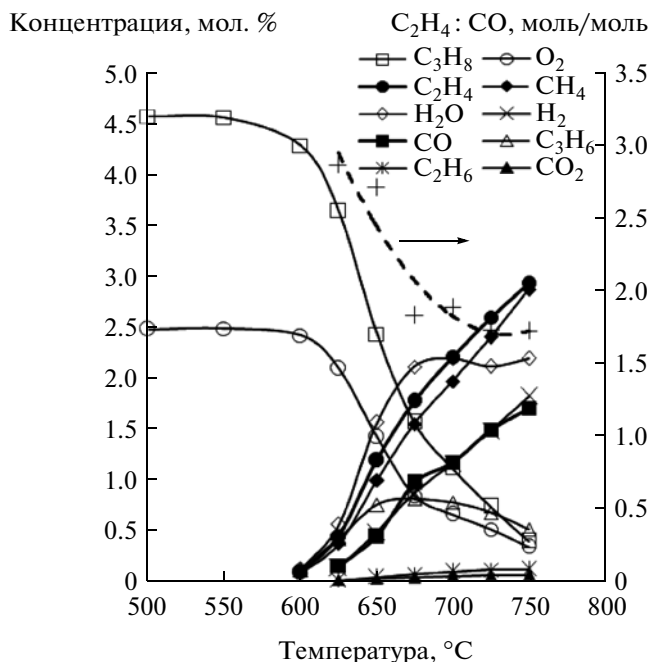


Рис. 1. Зависимость концентрации реагентов и продуктов и соотношения этилен : СО от температуры при ГОК пропана. [C₃H₈] = 4.6%, [O₂] = 2.5%, t_p = 2 с.

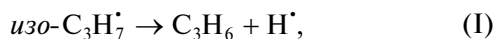
не превышал +10%. Концентрацию паров воды рассчитывали исходя из дисбаланса по кислороду по формуле, приведенной в [1]. Баланс по водороду с учетом рассчитанной концентрации паров воды сводился с точностью ±8%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

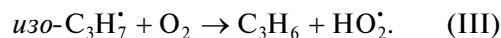
Влияние температуры

На рис. 1 на примере окислительного крекинга пропана представлена зависимость концентрации реагентов, основных продуктов и мольного соотношения этилена и СО от температуры процесса при исходном соотношении пропан : кислород = 1.8 и времени пребывания реагентов в реакторе 2 с.

При крекинге пропана вторичный пропильный радикал *изо*-C₃H₇[•], образующийся при активации пропана, содержит только С–Н-связи в β-положении к атому углерода со свободной валентностью и распадается, главным образом, с образованием пропилена (I), в то время как первичный пропильный радикал *н*-C₃H₇[•] преимущественно распадается с разрывом С–С-связи и образованием этилена и метильного радикала (II) [7–9]:



В присутствии кислорода *изо*-C₃H₇[•] быстро реагирует с молекулой кислорода с образованием гидропероксидного радикала HO₂[•] и пропилена [8]:



Образующийся радикал HO₂[•] в дальнейшем реагирует с новой молекулой пропана, что приводит к образованию пероксида водорода H₂O₂, который в свою очередь распадается с образованием двух гидроксильных радикалов OH[•]. OH[•]-радикалы становятся основными радикалами, участвующими в продолжении цепи, и являются предшественниками образования воды, реагируя с молекулой пропана [8].

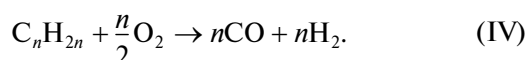
При небольшой конверсии пропана и кислорода этилен, метан, пропилен и вода образуются в близких количествах (рис. 1). Это позволяет предположить, что скорости образования *н*-пропильного и *изо*-пропильного радикалов из пропана в реакциях продолжения цепи приблизительно одинаковы [8], как и скорости реакций разрыва связей С–С (II) и С–Н (III) в этих радикалах с образованием этилена, пропилена и радикалов CH₃[•]

и HO₂[•], являющихся предшественниками метана и воды соответственно. Похожее соотношение между этими продуктами наблюдали также при исследовании окислительной конверсии пропана при очень низких парциальных давлениях кислорода в смеси [8].

При температурах выше 625°C происходит быстрое увеличение скорости процесса, наиболее вероятно, в результате распада пероксида водорода – реакции, которая является одним из основных маршрутов разветвления цепи в исследуемой температурной области окисления алканов [1, 8, 10, 11], что сопровождается быстрым расходом пропана и кислорода (рис. 1). По мере роста температуры и конверсии реагентов увеличивается вклад реакций глубокого окисления, сопровождающихся образованием монооксида углерода, концентрация которого линейно увеличивается с ростом температуры. В отличие от этилена и метана, концентрации которых, как и концентрация СО, почти линейно увеличиваются с температурой, концентрация пропилена и, следовательно, его выход проходит через максимум при температуре ~675°C. Это свидетельствует о протекании вторичных реакций превращения пропилена, главным образом, его окисления, а также о возможном увеличении вклада мономолекулярных реакций распада пропана с разрывом С–С-связи при температурах выше 675°C, когда с заметной скоростью начинает протекать его термический пиролиз [12].

Необходимо отметить, что в исследуемой области температур при выбранном времени пребывания СО и водород образуются в близких ко-

личествах (рис. 1), что формально отвечает стехиометрии брутто-реакции окисления олефинов



Однако в действительности СО образуется и при взаимодействии кислорода с метильными радикалами [8], получающимися при крекинге алкильных радикалов C_{3+} (II), а водород — в реакциях мономолекулярного разрыва С–Н-связей. Роль этих процессов возрастает в области высоких температур вследствие более высоких значений их энергии активации по сравнению с бимолекулярными реакциями с участием кислорода (согласно [13], энергия активации реакции (III) $E_a \approx 3$ ккал/моль, а реакции (I) — ~ 37 ккал/моль).

Похожее влияние температуры на распределение продуктов при газофазном окислительном дегидрировании пропана наблюдали в [12, 14]. Авторами этих работ было также сделано предположение, что с ростом температуры пропилен вступает во вторичные реакции и распадается на более низкомолекулярные и стабильные соединения. В работе [15] увеличение соотношения этилен : пропилен с температурой при окислительном дегидрировании пропана связывают с его более высокой реакционной способностью в реакциях последующего окисления. Так как пропилен содержит слабо связанный аллильный атом водорода в CH_3 -группе, его полное окисление протекает значительно быстрее, чем окисление этилена. Например, в температурном диапазоне 550–650°C константа скорости реакции отрыва атома водорода от пропилена молекулой кислорода в ~ 300 –700 раз больше, чем от этилена [15].

Несмотря на рост концентрации этилена с температурой, образование СО и быстрое увеличение его концентрации и выхода приводит к уменьшению соотношения этилен : СО в продуктах процесса (рис. 1).

На рис. 2 представлена зависимость селективности образования основных продуктов окислительного крекинга пропана от температуры. С ростом температуры селективность образования пропилена уменьшается за счет увеличения селективности образования более стабильного этилена, а также метана и СО. Как было отмечено выше, это связано с увеличением вклада реакций крекинга и глубокого окисления.

Таким образом, с увеличением температуры уменьшается соотношение этилен : СО (рис. 1), но одновременно повышается доля конвертированного углерода, входящего в состав этих продуктов (рис. 2), что важно с точки зрения оптимизации условий для последующих процессов каталитического синтеза продуктов на их основе. Учитывая невысокую селективность образования и низкий выход малостабильных в исследуемой температурной области олефинов C_{4+} , на каче-

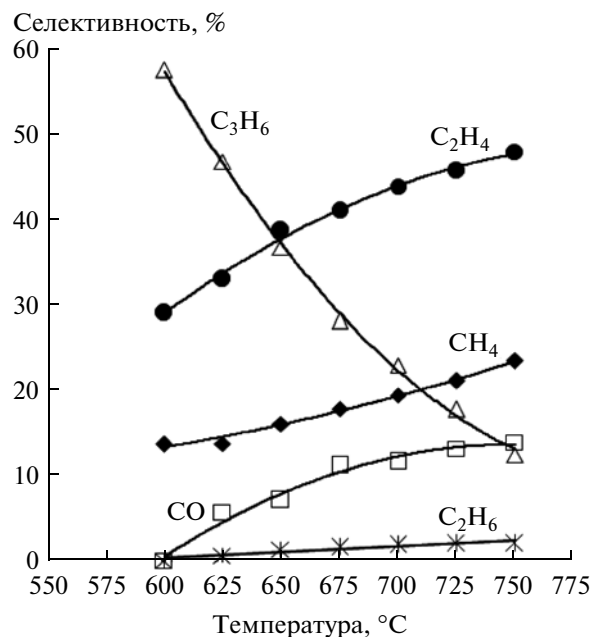


Рис. 2. Зависимость селективности образования основных продуктов ГОК пропана от температуры. $[C_3H_8] = 4.6\%$, $[O_2] = 2.5\%$, $t_p = 2$ с.

ственном уровне можно предсказать, что влияние температуры на распределение продуктов и соотношение этилен : СО будет иметь такой же характер и при переходе от пропана к его более тяжелым гомологам.

Влияние времени пребывания реагентов в реакторе

В связи с наличием периода индукции у разветвленно-цепных газофазных процессов окисления время пребывания реагентов в реакторе является важным параметром, влияющим на конверсию реагентов и распределение продуктов. На рис. 3 показано влияние времени пребывания на концентрацию продуктов и соотношение этилен : СО при окислительном крекинге пропана при температуре 700°C.

Как видно из представленной зависимости, при малых временах пребывания (< 0.5 с) и низких выходах СО ($< 1\%$) количество израсходованного пропана приблизительно в 3 раза больше количества израсходованного кислорода, тогда как согласно стехиометрии реакции окислительного дегидрирования это соотношение равно 2. Это может свидетельствовать о существенном вкладе мономолекулярных реакций распада, на что указывает и распределение продуктов. При небольших временах и низкой конверсии кислорода основными продуктами являются продукты крекинга (метан, этилен) и дегидрирования (пропилен, вода и водород), которые образуются в близких количествах, что наблюдается и в обла-

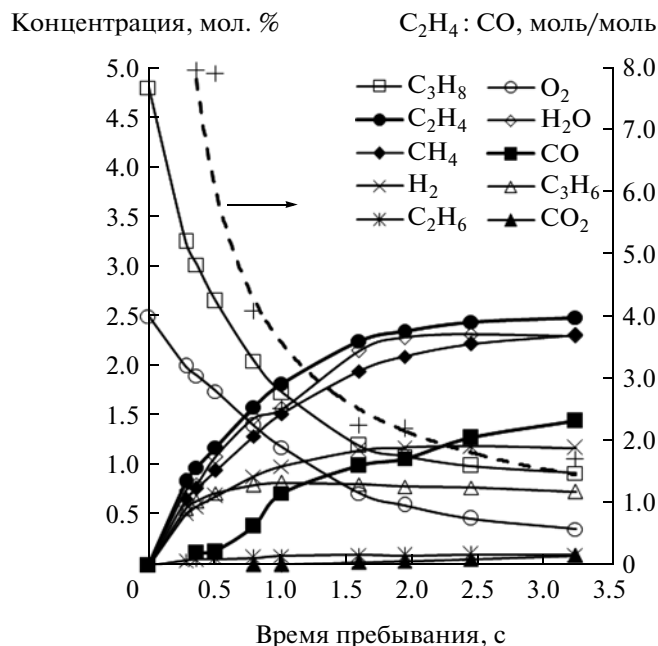


Рис. 3. Зависимость концентрации реагентов и продуктов и соотношения этилен : СО от времени пребывания при ГОК пропана. $[C_3H_8] = 4.8\%$, $[O_2] = 2.5\%$, $T = 700^\circ C$.

сти низких температур (рис. 1). При этом образование водорода в количестве, равном количеству пропилена, уже при малых временах пребывания подтверждает существенный вклад реакций термического дегидрирования при этой температуре. Монооксид углерода образуется с небольшой временной задержкой и, наиболее вероятно, является вторичным продуктом окислительного превращения первичных продуктов, главным образом пропилена, концентрация которого с увеличением времени пребывания становится заметно ниже концентрации этилена и метана, проходя через слабо выраженный максимум. Как следует из рис. 3, увеличение выхода СО приводит к быстрому снижению соотношения этилен : СО в продуктах реакции с ростом времени пребывания и, соответственно, конверсии реагентов.

На рис. 4 показано влияние пребывания на распределение углерода в основных продуктах окислительного крекинга пропана. Как видно, с увеличением времени пребывания возрастает вклад вторичных реакций глубокого окисления, что сопровождается уменьшением селективности образования менее стабильного и более реакционноспособного, чем этилен, пропилена в основном вследствие повышения селективности образования СО. Таким образом, можно заключить, что время пребывания, как и температура, определяет степень превращения реагентов и промежуточных продуктов, а следовательно, и глубину протекания процесса. В свою очередь, это влияет

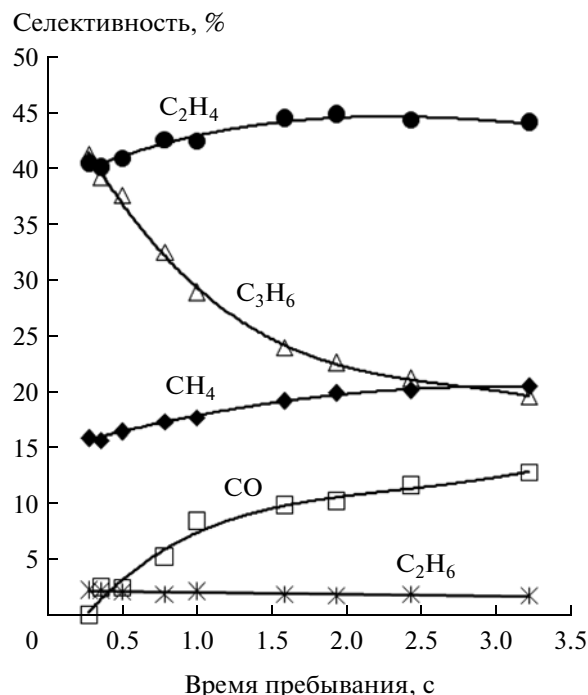


Рис. 4. Зависимость селективности образования основных продуктов ГОК пропана от времени пребывания. $[C_3H_8] = 4.8\%$, $[O_2] = 2.5\%$, $T = 700^\circ C$.

на распределение углерода в продуктах и позволяет в определенном диапазоне регулировать соотношение этилена и СО при окислительном крекинге легких алканов.

Влияние концентрации кислорода

Начальная концентрация кислорода (или соотношение углеводород : кислород) в исходной смеси является одним из основных параметров, который наряду с температурой и временем влияет не только на скорость процесса и конверсию реагентов, но и на распределение продуктов. На рис. 5 показано влияние концентрации кислорода в исходной смеси на концентрацию основных продуктов процесса и соотношение этилен : СО при окислительном крекинге *n*-бутана и *n*-пентана при температуре $750^\circ C$ и фиксированной конверсии углеводорода. При постоянной и практически полной конверсии углеводорода увеличение концентрации кислорода в смеси (или уменьшение соотношения алкан : кислород) приводит к линейному росту выхода СО. В диапазоне концентраций кислорода до 5% (соотношений алкан : кислород >1) это сопровождается уменьшением выхода метана и этилена при незначительном изменении выхода пропилена, который начинает быстро снижаться только при концентрациях кислорода выше 5% (рис. 5б). При этом быстрый рост выхода СО с увеличением концентрации кислорода позволяет в широких пределах регулировать соотношение

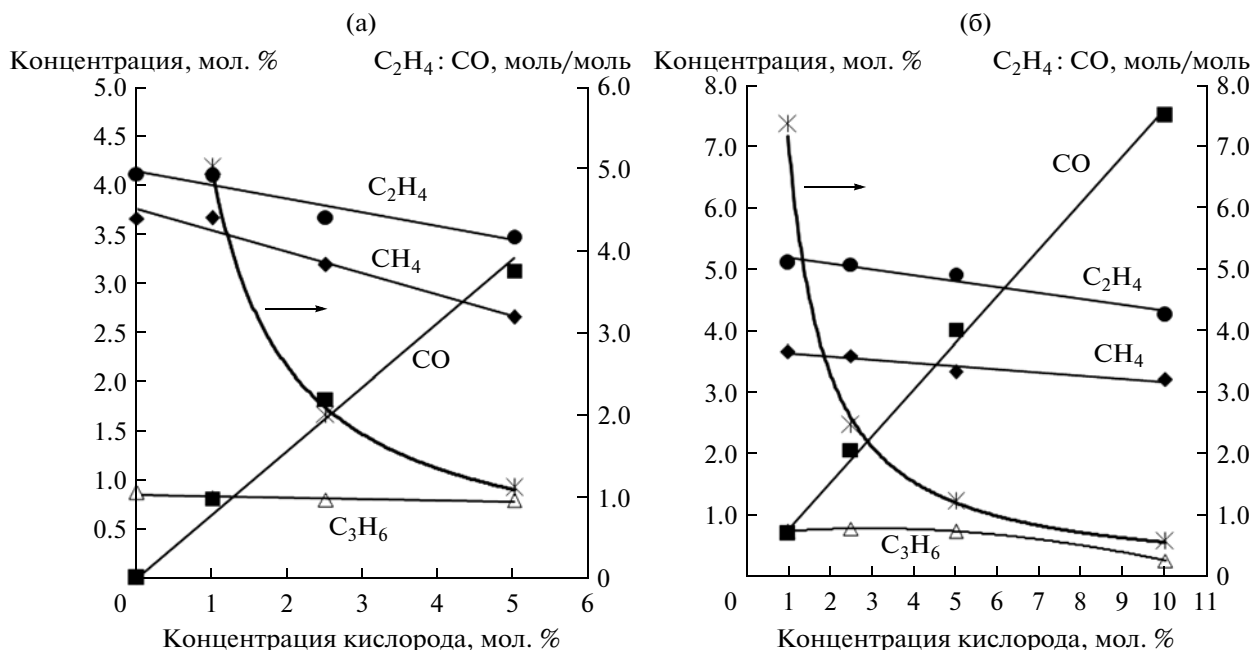


Рис. 5. Зависимость концентрации основных продуктов и соотношения этилен : СО от начальной концентрации кислорода при ГОК *n*-бутана (а) (конверсия *n*-бутана 96%, конверсия кислорода 78–99%) и *n*-пентана (б) (конверсия *n*-пентана 99%, конверсия кислорода 98–100%). $[C_nH_{2n+2}] = 5\%$, $T = 750^\circ C$.

этилен : СО в продуктах процесса, изменяя исходное соотношение алкан : кислород. Например, увеличение концентрации кислорода с 1 до 10% при окислительном крекинге *n*-пентана ($[C_5H_{12}] = 5\%$) приводит к уменьшению соотношения этилен : СО с 7.4 до 0.6 (рис. 5б). Стоит также отметить, что добавление кислорода значительно повышает общую скорость крекинга. Так, увеличение концентрации кислорода от 0 до 5% (уменьшение соотношения *n*-бутан : кислород до 1) уменьшает время пребывания, необходимое для достижения 96%-ной конверсии *n*-бутана, приблизительно в 8 раз — с 3.9 до 0.5 с.

Таким образом, если температура и особенно время пребывания позволяют регулировать соотношение олефинов и СО за счет изменения вклада каналов образования и/или расходования продуктов по мере увеличения степени превращения реагентов, то исходное соотношение алкан : кислород является основным параметром, определяющим предельное отношение этилен : СО, достигаемое при глубокой конверсии реагентов.

Распределение продуктов окислительного крекинга в ряду легких *n*-алканов C_2 – C_5

При переработке реальных природных ипутных газов, представляющих собой смесь легких алканов, необходимо представлять, как изменяется соотношение продуктов окислительного крекинга, в частности этилена и СО, при переходе от этана к его более тяжелым гомологам. На

рис. 6 представлена зависимость концентрации основных продуктов и соотношения этилена и СО от числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана при температуре $750^\circ C$ и двух различных концентрациях кислорода в исходной смеси.

Если при окислительном крекинге этана этилен и СО в исследуемых условиях являются основными продуктами, то для *n*-алканов C_{3+} появление более слабых, чем С–Н, связей С–С, находящихся в β -положении к атому углерода со свободной валентностью в алкильных радикалах, приводит к значительному увеличению доли реакции крекинга (разрыва С–С-связей) и концентрации метана в составе продуктов. Помимо этого при крекинге алканов C_{3+} происходит образование олефинов C_{3+} , среди которых в области практически значимых конверсий реагентов основная доля исходного углерода приходится на пропилен (рис. 6). Увеличение числа атомов углерода в молекуле углеводорода приводит к существенному повышению концентрации этилена в продуктах реакции при незначительном росте концентрации СО, что сопровождается возрастанием соотношения этилен : СО (рис. 6). Например, при начальной концентрации кислорода 5% (*n*-алкан : кислород = 1) соотношение этилен : СО в продуктах при переходе от этана к *n*-пентану увеличивается в 2 раза — с 0.6 до 1.2 (рис. 6б). Необходимо отметить, что при переходе от этана к его более тяжелым гомологам селективность образования этилена снижается, а повышение его концентрации связано с увеличе-

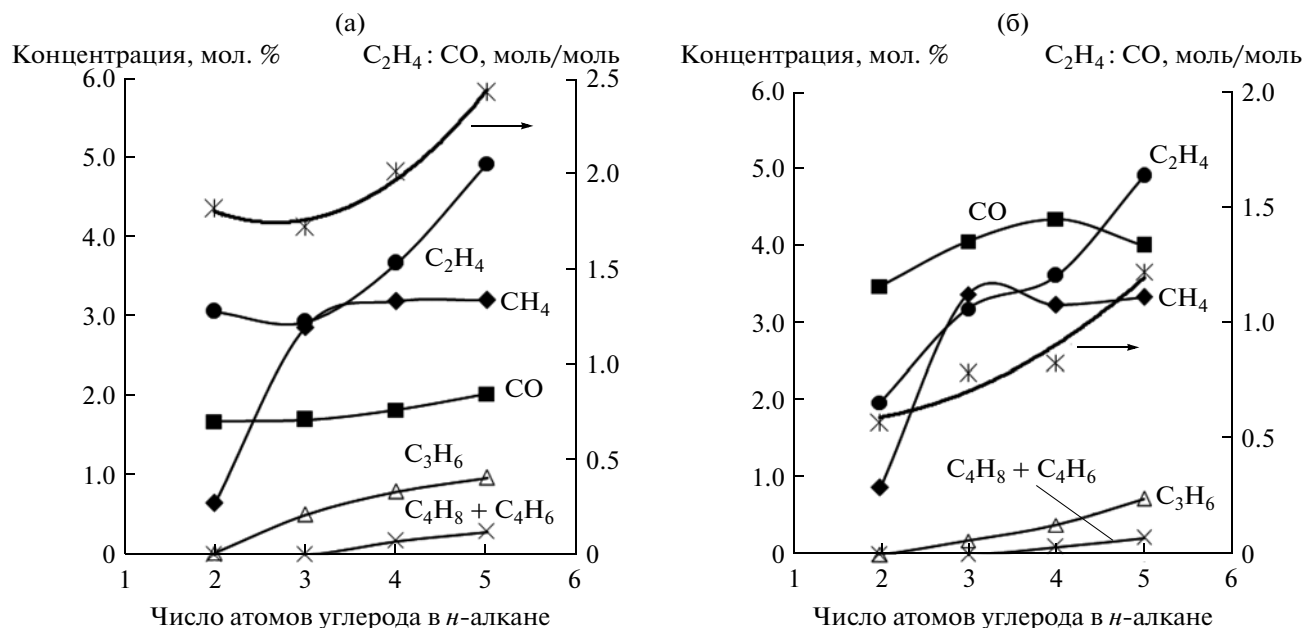


Рис. 6. Зависимость концентрации основных продуктов окислительного крекинга и соотношения этилен : СО от числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана при концентрации кислорода в исходной смеси 2.5% (а) и 5% (б). $[C_nH_{2n+2}] = 5\%$, $T = 750^\circ C$, $t_p = 2$ с, конверсии алкана 87–99%, конверсии кислорода 86–99%.

нием количества атомов углерода в молекуле алкана и, соответственно, соотношения углерод : кислород в исходной смеси. Практически линейное увеличение концентрации этилена в продуктах с ростом числа атомов углерода в исходной молекуле при эквимолярном соотношении реагентов (рис. 6б) свидетельствует о близких значениях его выхода в расчете на углерод (порядка 40%) при окислительном крекинге *n*-алканов C_2 – C_5 в исследуемых условиях.

Повышение концентрации кислорода в исходной смеси с 2.5 до 5% вызывает незначительное изменение концентрации и выхода этилена для углеводородов C_{3+} , в то время как при окислительном крекинге этана выход этилена снижается вследствие значительного уменьшения селективности его образования в результате увеличения селективности образования СО. По-видимому, это связано с перераспределением каналов образования СО при переходе от этана к *n*-алканам C_{3+} . В работе [10] было показано, что при окислительной конверсии этана образование СО происходит преимущественно в результате вторичных реакций окисления этилена. Вместе с тем при окислительном крекинге его более тяжелых гомологов СО может образовываться при окислении как метильных радикалов [8], концентрация которых значительно увеличивается, так и более реакционноспособных олефинов C_{3+} [12, 14–16]. В свою очередь, двукратное возрастание начальной концентрации кислорода приводит к увеличению концентрации СО в продуктах также по-

чти вдвое, что сопровождается уменьшением соотношения этилен : СО для *n*-алканов C_{3+} и этана приблизительно в 2 и 3 раза соответственно.

Представленные данные подтверждают, что структура молекулы углеводорода, наряду с условиями проведения процесса, в значительной степени влияет на маршруты его распада и состав продуктов окислительного крекинга [8, 9]. Отсутствие вторичных атомов углерода и более слабых связей С–С в молекуле этана и стабильность этильного радикала, имеющего только С–Н-связь в β -положении к радикальному центру, обуславливает различие в распределении продуктов его парциального окисления и окисления *n*-алканов C_{3+} . При этом увеличение числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана при постоянном соотношении углеводород : кислород приводит к росту соотношения этилен : СО, что связано, главным образом, с повышением концентрации этилена в составе продуктов.

Влияние метана на состав продуктов окислительного крекинга легких алканов

Особый интерес представляет парциальное окисление легких *n*-алканов в среде метана, что соответствует реальному составу природных и попутных газов. В метане отсутствуют более слабые, чем С–Н, связи С–С, и он значительно более стабилен по сравнению с *n*-алканами C_{2+} . Но в условиях радикально-цепного превращения его более тяжелых гомологов метан нельзя рассматривать

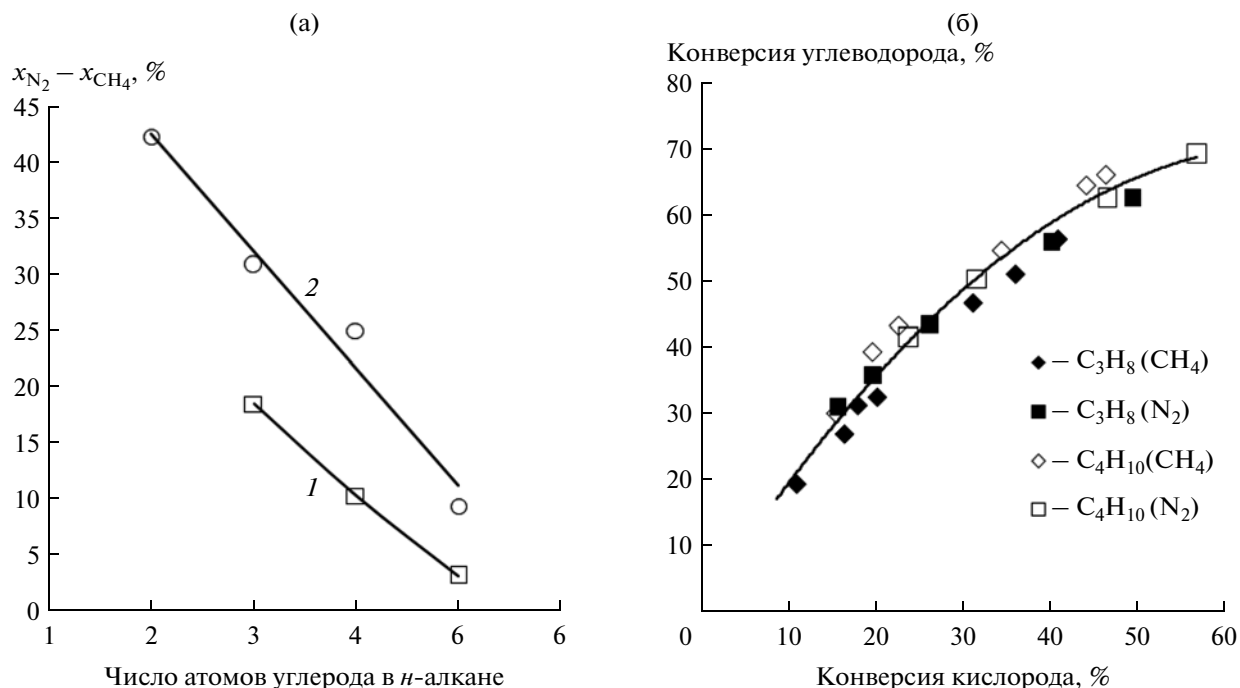


Рис. 7. Зависимости разности степеней превращения углеводородов (1) и кислорода (2) в среде азота и метана ($x_{N_2} - x_{CH_4}$) от числа атомов углерода в исходном *n*-алкане при $t_p = 2$ с (а) и конверсии углеводорода от конверсии кислорода при парциальном окислении пропана и *n*-бутана в среде азота и метана при $t_p = 0.3$ – 1.9 с (б). $[C_nH_{2n+2}] = 5\%$, $C_nH_{2n+2} : O_2 = 2 : 1$, $T = 700^\circ\text{C}$.

как инертный газ, так как образующиеся при окислении углеводородов C_{2+} высокоактивные радикалы неизбежно должны вовлекать метан в реакцию.

В работе [2] нами было показано, что в области температур выше 650°C , в которой в среде азота наблюдается разветвленно-цепное ускорение процесса, в среде метана окислительный крекинг этана сильно замедляется по сравнению с его протеканием в инертной газовой среде. Уменьшение скорости окисления этана в избытке метана хорошо согласуется и с результатами работы [17], в которой на основании данных анализа чувствительности и констант скорости реакций детальной кинетической модели было показано, что участие метана в радикальном процессе снижает скорость разветвления цепей и концентрацию высокоактивных радикалов. Аналогичное замедление скорости окислительного крекинга в присутствии метана наблюдали и в работе [18].

Однако влияние метана на конверсию кислорода и углеводорода и, следовательно, на скорость процесса становится менее значительным по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана. Так, если при температуре 700°C разность конверсии кислорода в среде азота и в среде метана при окислении этана составляет 42%, то при окислении *n*-пентана она снижается до 9% (рис. 7а).

Несмотря на то, что метан вовлекается в реакцию и существенно влияет на кинетику парци-

ального окисления его гомологов, соотношение конверсии *n*-алкана и кислорода в его среде при температуре 700°C практически не изменяется, что хорошо видно на примере пропана и *n*-бутана (рис. 7б). Это может свидетельствовать о невысокой скорости окисления метильных радикалов, образующихся при активации метана, молекулярным кислородом в области температур 650 – 750°C , что согласуется с наличием так называемого “окна” окислительной конденсации метана (ОКМ), когда преимущественным маршрутом расходования радикалов $CH_3^\cdot$ становится их рекомбинация [19]. Однако, как было показано при парциальном окислении этана, присутствие метана ускоряет протекание процесса при температурах ниже $\sim 650^\circ\text{C}$ по сравнению с окислением в инертном азоте [2]. При этих более низких температурах, по всей видимости, еще существенна роль метилпероксидных радикалов, реакции с участием которых определяют кинетику низкотемпературного окисления метана [19].

Таким образом, в первом приближении в исследуемых условиях можно не учитывать вклад конверсии метана в образование целевых продуктов процесса – этилена и СО, что подтверждает и зависимость их выхода от конверсии реагентов при окислительном крекинге пропана в средах азота и метана (рис. 8). Однако необходимо принимать во внимание, что выход и концентрация

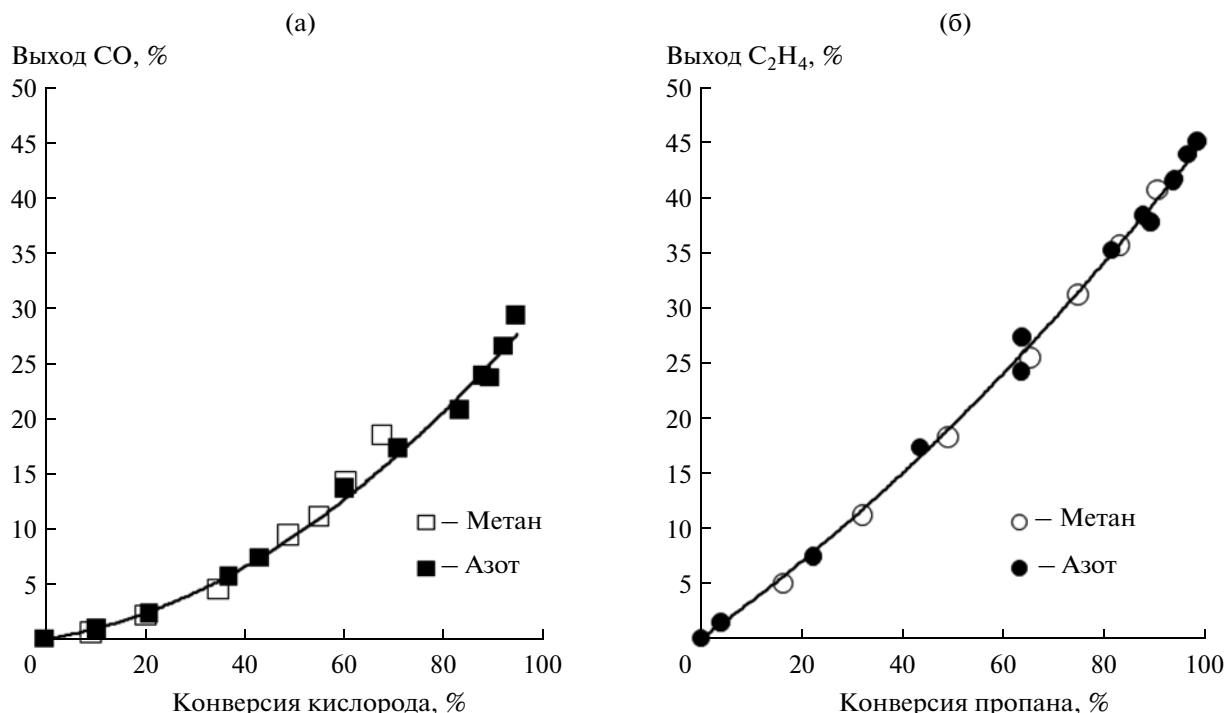


Рис. 8. Зависимости выхода CO от конверсии кислорода (а) и выхода этилена от конверсии пропана (б) при окислительном крекинге пропана в среде азота и метана. $[C_3H_8] = 5\%$, $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, $T = 600\text{--}750^\circ\text{C}$, $t_p = 0.3\text{--}1.6$ с.

этилена и CO и, следовательно, их соотношение в продуктах в значительной степени определяются степенью превращения реагентов. При этом если выход CO в большей степени определяется конверсией кислорода, то выход этилена — конверсией углеводорода (рис. 8).

Так как с ростом температуры заметно увеличивается вклад мономолекулярных реакций распада углеводорода, разность конверсий *n*-алкана в инертной газовой среде и в среде метана быстро уменьшается с температурой, в то время как конверсия кислорода в области высоких температур в присутствии метана значительно снижается (рис. 9а). Таким образом, в исследуемых условиях метан заметно ингибирует реакции окисления, но слабо влияет на процессы чисто термического крекинга. При температурах выше $\sim 650^\circ\text{C}$, постоянных времени пребывания и начальном соотношении алкан : кислород это приводит к увеличению в присутствии метана разности между конверсиями реагентов и соотношения этилен : CO в продуктах по сравнению с окислительным крекингом в инертной газовой среде (рис. 9б).

Итак, проведенные исследования показали, что этилен и CO входят в число основных продуктов окислительного крекинга *n*-алканов $C_2\text{--}C_5$, а их суммарный выход при определенных условиях может превышать 70%. Температура, время пребывания и исходное соотношение углеводород : кислород являются главными факторами, определяющими соотношение этилена и CO в продуктах

реакции. При этом если время пребывания и температура влияют на соотношение этилен : CO за счет перераспределения углерода между продуктами по мере увеличения степени превращения реагентов, то исходное соотношение углеводород : кислород является основным параметром, определяющим предельно достижимое соотношение этих продуктов в области глубокой конверсии реагентов.

Строение молекулы исходного углеводорода также влияет на распределение продуктов окислительного крекинга. При переходе от этана к *n*-пентану происходит изменение состава основных продуктов, что, наиболее вероятно, связано с появлением новых маршрутов и перераспределением вклада каналов, приводящих к их образованию. С ростом числа атомов углерода в молекуле исходного *n*-алкана при постоянном соотношении алкан : кислород соотношение этилен : CO увеличивается вследствие повышения концентрации этилена в продуктах.

При окислительном крекинге тяжелых (C_{2+}) компонентов природных газов необходимо учитывать влияние метана на процесс. В исследуемых условиях вклад реакций с его участием в образование целевых продуктов, по-видимому, невелик. Однако при температурах выше $\sim 650^\circ\text{C}$ метан ингибирует окислительную конверсию своих гомологов по сравнению с их окислением в инертной газовой среде. При прочих равных условиях проведения процесса это приводит к

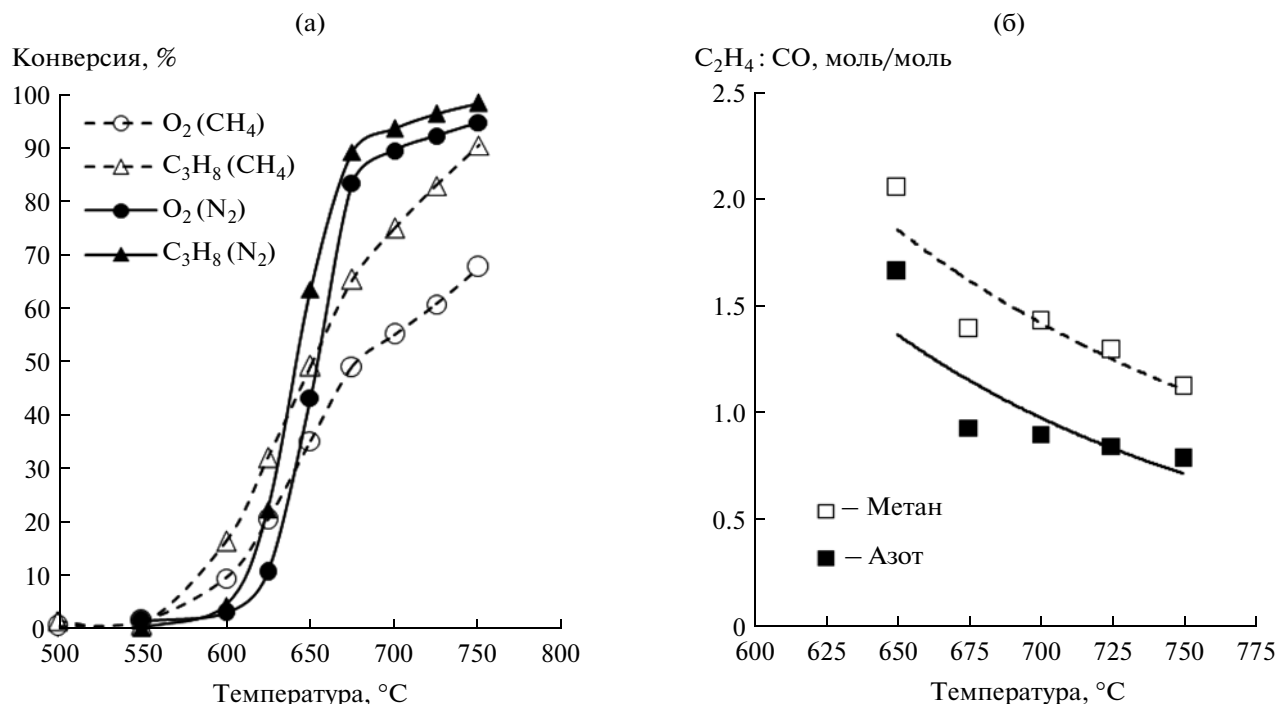


Рис. 9. Зависимости конверсии реагентов (а) и соотношения этилен : СО в продуктах окислительного крекинга пропана (б) в средах азота и метана от температуры. $[C_3H_8] = 5\%$, $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, $t_p = 2$ с.

значительному снижению конверсии кислорода, увеличению разности между степенями превращения реагентов и, соответственно, соотношения этилен : СО в продуктах.

Работа выполнена при частичной 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. Оработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 401.
- Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413.
- Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9.
- Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 790.
- Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Седов И.В., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 21.
- Lange J.-P., Schoonebeek R.J., Mercera P.D.L., van Breukelen F.W. // Appl. Catal. A. 2005. V. 283. P. 243.
- Agafonov G.L., Smirnov V.N., Vlasov P.A. // Combust. Sci. Technol. 2010. V. 182. P. 1645.
- Leveles L., Seshan K., Lercher J.A., Lefferts L. // J. Catal. 2003. V. 218. P. 296.
- McEnally C.S., Pfefferle L.D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. // Prog. Energy Combust. Sci. 2006. V. 32. P. 247.
- Heracleous E., Lemonidou A.A. // Appl. Catal. A. 2004. V. 269. P. 123.
- 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.
- Beretta A., Piovesan L., Forzatti P. // J. Catal. 1999. V. 184. P. 455.
- NIST Chemical Kinetics Database, Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.7, Data Version 2013.03. (Электронный ресурс). URL: <http://kinetics.nist.gov>
- Machli M., Boudouris C., Gaab S., Find J., Lemonidou A.A., Lercher J.A. // Catal. Today. 2006. V. 112. P. 53.
- Kondratenko E.V., Sinev M.Yu. // Appl. Catal. A. 2007. V. 325. P. 353.
- Lemonidou A.A., Stambouli A.E. // Appl. Catal. A. 1998. V. 171. P. 325.
- Mackie J.C., Smith J.G., Nelson P.F., Tyler R.J. // Energy & Fuels. 1990. V. 4. P. 277.
- Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2014 (в печати).
- Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.