

Влияние давления на закономерности окислительного крекинга легких алканов $C_2—C_4$

А. В. Никитин,^а А. С. Дмитрук,^б В. С. Арутюнов^{а,б*}

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.
Факс: (496) 522 3507. E-mail: v_arutyunov@mail.ru

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

Исследовано влияние давления на закономерности окислительного крекинга легких алканов $C_2—C_4$. Некоторое повышение давления снижает температуру окислительного крекинга легких алканов, но по мере его дальнейшего роста этот эффект уменьшается. С повышением давления понижается температура, при которой достигается полная конверсия кислорода, однако максимально достижимая конверсия алкана в исследуемом диапазоне условий практически не изменяется. Давление увеличивает скорость окислительного крекинга, но слабо влияет на термические процессы. При глубокой конверсии алканов селективность образования основных продуктов с увеличением давления практически не изменяется.

Ключевые слова: природный газ, попутный газ, алканы, окисление, окислительный крекинг, термический крекинг.

В последние годы возрастает роль природного газа не только как энергетического топлива, но и как нефтехимического сырья. Однако природный газ и, особенно, попутные нефтяные газы представляют собой непостоянные по составу композиции из легких алканов от C_1 до C_5 и более тяжелых фракций. Разделение этих компонентов требует сложного дорогостоящего оборудования и очень больших затрат энергии. Химическая переработка таких газовых смесей углеводородов, особенно каталитическими методами, также представляет собой непростую задачу, поскольку реакционная способность алканов $C_1—C_{5+}$ может различаться на несколько порядков. Даже использование таких газов в качестве топлива для современных энергоустановок без предварительного удаления тяжелых фракций практически невозможно. Поэтому создание эффективных методов химической переработки или подготовки сырых природных и попутных газов для их использования без предварительного разделения на фракции в энергетике или газохимии имело бы большой экономический эффект.

В предыдущих работах^{1–3} было показано, что эффективным методом химической переработки природных и попутных газов может быть их селективный окислительный крекинг. Процесс проводится в некаталитических газофазных условиях в присутствии небольшой добавки воздуха при температуре 650–750 °С. На основе селективного окислительного крекинга тяжелых компонентов попутного нефтяного газа (ПНГ), практически не затрагивающего его метановую составляющую, был разработан и испытан метод подготовки газа для питания газопоршневых энергоуста-

новок^{3,4}. На основе этого же метода нами предложена концепция процессов превращения газов в жидкость (GTL), позволяющих получать из природного газа химические продукты с высокой добавленной стоимостью без предварительной конверсии природного газа в синтез-газ^{5,6}. Экспериментально была показана возможность регулировать в широких пределах соотношение основных продуктов окислительного крекинга для оптимизации последующих каталитических процессов их переработки⁷.

Однако все указанные выше результаты были получены на основе экспериментов, проведенных при атмосферном давлении. В то же время давление наряду с температурой и продолжительностью реакции играет большую роль в процессах окисления природного газа^{4,8}, в том числе его окислительного крекинга⁹. Поэтому цель данной работы — исследование влияния давления на закономерности окислительного крекинга легких алканов $C_2—C_4$.

Экспериментальная часть

Изучение кинетических закономерностей окислительного крекинга легких алканов проводили на лабораторной установке проточного типа (рис. 1), аналогичной использовавшейся ранее в экспериментах при атмосферном давлении^{1–3}. Цилиндрический кварцевый реактор (см. рис. 1, позиция 7) с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм нагревали с помощью трех независимых электронагревателей, что позволяло поддерживать достаточно равномерный температурный профиль в высокотемпературной зоне, длина которой составляла приблизительно 200 мм. Для измерения температуры в зоне действия каждого нагревателя ис-

пользовали трехзонную термопару (см. рис. 1, позиция 6), которая состояла из трех термопар типа КТХА диаметром 1 мм каждая, установленных в кварцевом кармане ($d = 5$ мм), расположенном на оси реактора. Термопара (см. рис. 1, позиция 5) диаметром 1 мм, перемещаемая в отдельном кварцевом кармане ($d = 3$ мм), позволяла определять продольный температурный профиль в реакторе. Отношение поверхности к объему с учетом поверхности кварцевых карманов для термопар составляло для данного реактора 5.4 см^{-1} . Мощностью электронагревателей управляли с помощью регулятора температуры «Термодат-13КТ5» (см. рис. 1, позиция 13) на основании сигнала термопары, расположенной в зоне соответствующего нагревателя. Расход газов измеряли и регулировали при помощи регуляторов расхода (см. рис. 1, позиция 3) компании «Bronkhorst High-Tech» серии EL-FLOW Select.

Исследование окислительного крекинга индивидуальных углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$ проводили в диапазоне температур от 300 до 750 °С и давлений от 1 до 5 атм. Продолжительность пребывания реагентов в изотермической части реактора, рассчитанное с учетом температуры и давления, изменяли от 0.5 до 4.0 с. Давление в системе задавали редуктором (см. рис. 1, позиция 14), расположенным после реактора. Молярная концентрация углеводородов в смеси в большинстве экспериментов составляла 5%, а концентрация кислорода — 2.5%. В качестве газовой среды в большинстве экспериментов использовали азот. Для изучения влияния

метана, который является основным компонентом природных газов, окислительный крекинг алканов $\text{C}_2\text{—C}_4$ проводили также в его среде. Поскольку использовали сильно разбавленные смеси углеводородов и кислорода, условия в реакторе можно считать практически изотермическими.

В установленном режиме состав газа на входе и выходе из реактора анализировали на газовом хроматографе «Кристалл 5000», имевшем три параллельных аналитических канала, что позволяло одновременно анализировать все компоненты газа. Хроматограф был оснащен тремя детекторами — одним пламенно-ионизационным (ПИД) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП).

Использовали баллонные газы: азот особой чистоты первого сорта («ос.ч.», 99.999%), кислород («ч.», 99.7%), метан («ч.», 99.99%), этан («ч.», 99.99%), пропан («ч.», 99.98%), *n*-бутан («ч.», 99.97%).

Обсуждение полученных результатов

Температурная зависимость конверсии реагентов при окискрекинге этана при различных давлениях представлена на рисунке 2. При атмосферном давлении процесс окисления протекает с заметной скоростью только при температуре выше 625 °С. Начало реакции сопровождается резким увеличением конверсии обоих реагентов вплоть до полной конверсии кис-

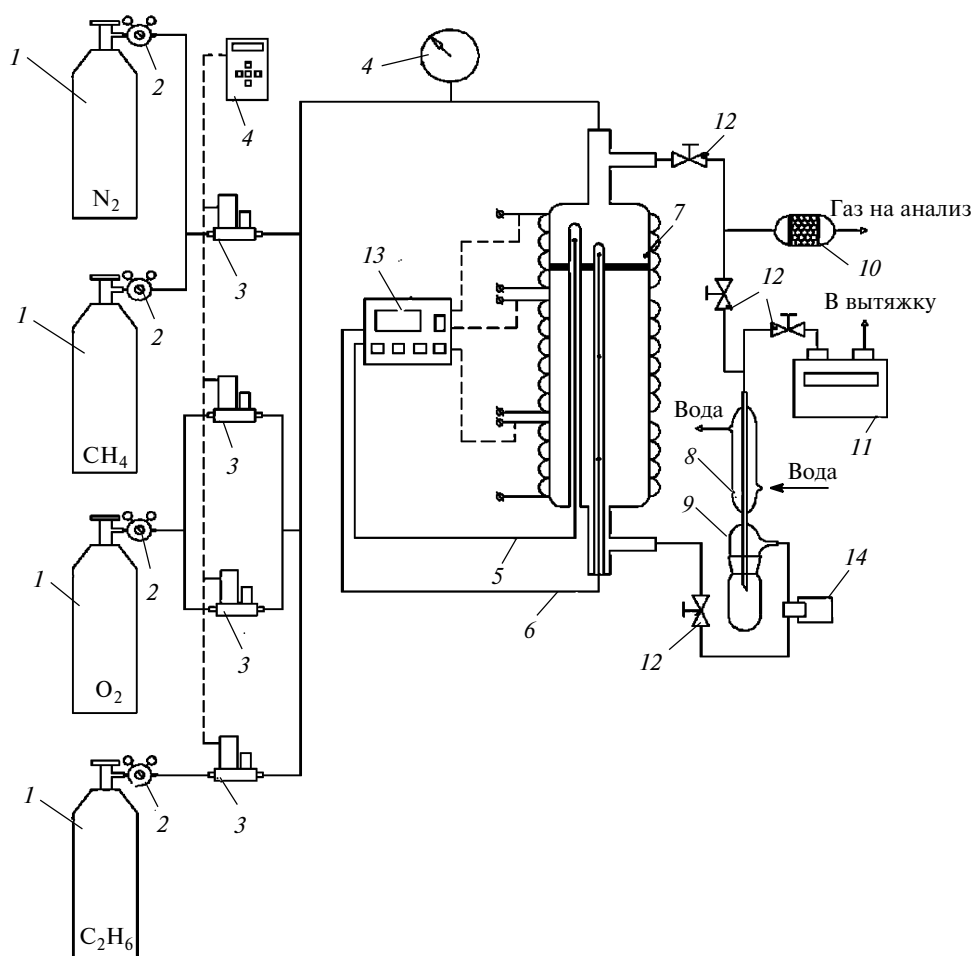


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 — баллон с газом; 2 — редуктор газовый; 3 — регулятор расхода газа; 4 — манометр; 5 — термопара типа КТХА; 6 — трехзонная термопара типа КТХА; 7 — кварцевый реактор; 8 — водяной холодильник; 9 — сепаратор; 10 — осушитель; 11 — газовый счетчик; 12 — кран шаровой; 13 — ПИД-регулятор температуры; 14 — регулятор давления «до себя».

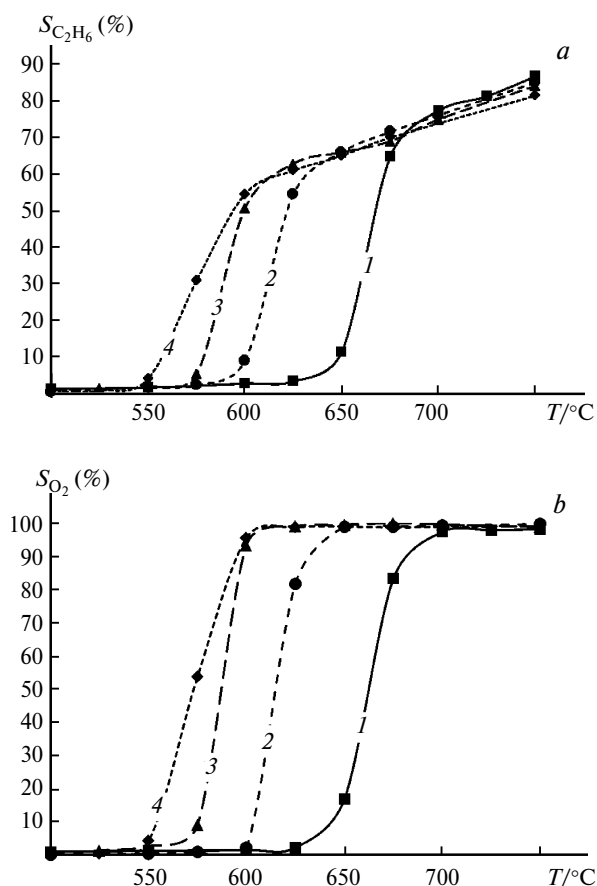


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии этана (а) и кислорода (б) при разных давлениях: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 атм (4) ($[C_2H_6] = 4.5$ мол.%, $[O_2] = 2.5$ мол.%, $t = 2$ с).

лорода и высокой конверсии этана. Переход от едва заметной конверсии к почти полному превращению кислорода происходит в небольшом, менее 50 °С, температурном интервале, что характерно для разветленно-цепных процессов окисления^{1,2}.

После достижения полной конверсии кислорода с ростом температуры продолжает увеличиваться конверсия этана, однако скорость этого процесса резко замедляется. Увеличение конверсии C_2H_6 при этих температурах можно объяснить ростом вклада реакций термического крекинга и дегидрирования этана¹, имеющих более высокую энергию активации. С повышением температуры вклад термических процессов увеличивается, а влияние кислорода на конверсию этана снижается.

Увеличение давления приводит к снижению температуры начальной конверсии реагентов ($t_{нач}$) и, соответственно, температуры полного превращения кислорода (см. рис. 2). При увеличении давления от 1 до 2 атм величина $t_{нач}$ снижается на 50 °С. Однако уже при повышении давления от 3 к 4 атм величина $t_{нач}$ понижается менее чем на 20 °С (рис. 3). Ранее¹⁰ было показано, что увеличение давления от 4 до 40 атм понижает температуру парциального окисления этана всего на 150 °С. По-видимому, рост давления влияет на процесс так же, как добавки промотора. Полученные результаты хорошо согласуются с данными⁴, со-

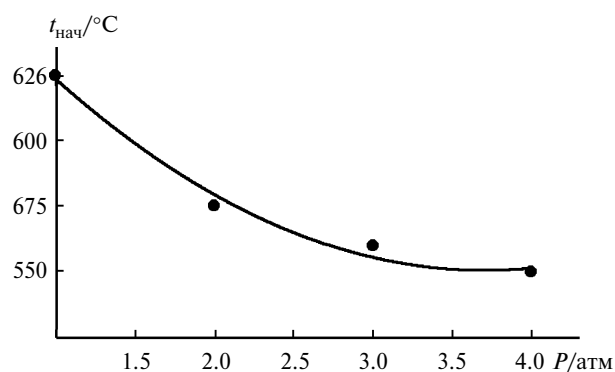


Рис. 3. Зависимость температуры начала окискрекинга этана от начального давления в реакторе ($[C_2H_6] = 4.5$ мол.%, $[O_2] = 2.5$ мол.%, $t = 2$ с).

гласно которым при парциальном окислении метана в метанол повышение давления интенсифицирует процесс окисления метана, уменьшая его начальную температуру, однако с дальнейшим ростом давления этот эффект снижается.

Следует отметить, что практически полное превращение кислорода сопровождается лишь частичной конверсией этана, величина которой при данной начальной концентрации кислорода понижается с увеличением начального давления в системе (см. рис. 2).

Этан, так же как и метан, по химическим свойствам сильно отличается от более тяжелых гомологов, содержащих группы ($-CH_2-$) с более слабыми связями $C-C$ и $C-H$. Из-за присутствия этих групп в молекулах и радикалах алканов C_{3+} этан и его более тяжелые гомологи по-разному ведут себя при окискрекинге. На рисунке 4 представлена температурная зависимость конверсии реагентов при окислительном крекинге n -бутана при давлении 1 и 3 атм.

Как и при окискрекинге этана, в данном случае увеличение давления приводит к снижению температуры процесса. Однако при окислении этана в исследуемой области температур и атмосферного давления быстро достигается практически полная конверсия кислорода. В то же время в случае бутана при темпе-

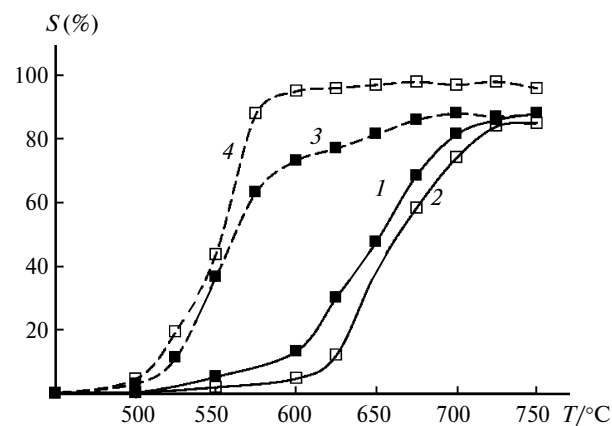


Рис. 4. Температурная зависимость конверсии n -бутана (1, 3) и кислорода (2, 4) при 1 (1, 2) и 3 атм (3, 4) ($[C_4H_{10}] = 4.5$ мол.%, $[O_2] = 2.5$ мол.%, $t = 2$ с).

ратурах выше 675 °С рост конверсии кислорода и пропана замедляется и с заметной скоростью протекает его термический крекинг¹¹. Это может быть связано с уменьшением вклада каналов расходования кислорода и, соответственно, замедлением роста его конверсии. При окислительном крекинге алканов C₃₊ при атмосферном давлении в диапазоне температур 500—700 °С конверсия углеводорода выше конверсии кислорода. Это объясняется вкладом процессов термического крекинга — основных стадий образования олефинов и алканов с меньшим числом атомов углерода. Кислород же в основном расходуется в процессах парциального и полного окисления с образованием преимущественно воды, СО и СО₂. Однако повышение давления до 3 атм заметно увеличивает предельную конверсию кислорода, в то время как для бутана она практически не изменяется. Вероятно, давление сильно воздействует на окислительные процессы, тогда как его влияние на процессы термического крекинга очень мало или даже отсутствует.

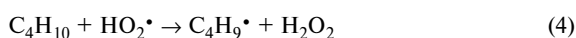
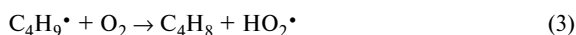
Особый интерес представляет наличие области отрицательного температурного коэффициента скорости окискрекинга *n*-бутана при давлении 5 атм (рис. 5).

С повышением давления увеличивается температура, при которой происходит переход от «низкотемпературной» кинетики к процессам, протекающим по «высокотемпературному» механизму¹². Проведенный нами кинетический анализ процесса с использованием детальной модели NUI Galway¹³ в программной среде Chemical Workbench¹⁴ и анализ чувствительности показали, что в области температур выше 550 °С с увеличением давления увеличивается вклад маршрутов с участием пироксидного радикала HO₂. При атмосферном давлении алкильный радикал подвергается достаточно быстрому термическому распаду по реакции (1) с образованием атома водорода, который, в свою очередь, взаимодействует с кислородом с формированием радикалов OH• и O•• (реакция (2)).

При $P = 1$ атм эта реакция является основным маршрутом разветвления цепи в данном температурном диапазоне.



С увеличением давления возрастает вклад взаимодействия алкильного радикала с кислородом с образованием радикала HO₂• (3). Увеличение концентрации последнего приводит к образованию пероксида водорода по реакции (4), распад которого, при участии «третьего тела» — М (5), в этих условиях дает дополнительное разветвление цепей.



Полученные нами результаты хорошо согласуются с результатами работы¹⁵, а конверсия реагентов, рассчитанная по указанной кинетической модели, — с конверсией, полученной экспериментально при окискрекинге бутана в области ОТК при повышенных давлениях (см. рис. 5).

Таким образом, повышение давления позволяет проводить окискрекинг тяжелых компонентов ПНГ в более мягких температурных условиях, при этом достигается практически полная конверсия кислорода. Однако переход к давлениям выше 5 атм, на наш взгляд, нецелесообразен, так как это уже не приводит к существенному изменению температуры процесса, но повышает сложность и металлоемкость оборудования, а также снижает скорость конверсии алкана.

Зависимость конверсии реагентов от времени реакции при окислительном крекинге пропана при различных давлениях представлена на рисунке 6. Конверсия реагентов при атмосферном давлении с увеличением времени реакции сначала возрастает линейно и после достижения предельного значения практически не изменяется, хотя остаточная концентрация пропана в смеси еще достаточно велика. Это, скорее всего, свидетельствует о низкой скорости термического пиролиза пропана в этих условиях. Увеличение давления всего до 2 атм снижает время достижения предельной конверсии реагентов от 4 до 1.5 с, что позволяет при практически той же конверсии реагентов существенно увеличить производительность проточного реактора.

Основными продуктами окислительного крекинга алканов C₂—C₄ являются метан, водород, олефины (этилен, пропилен, бутилены), а также кислородсодержащие продукты парциального и глубокого окисления (вода, СО и СО₂). Полученная нами зависимость концентрации реагентов и продуктов от давления при окискрекинге пропана представлена на рисунке 7.

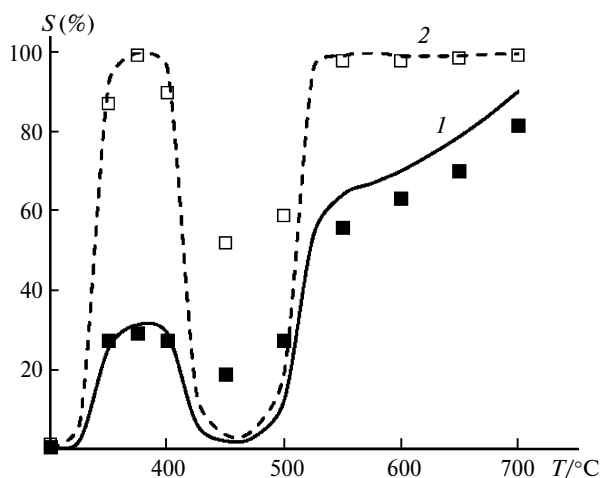


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии бутана (1) и кислорода (2) при $P = 5$ атм. Точки соответствуют экспериментальным значениям, линии — рассчитанным по модели NUI Galway (Butane)¹³ ($[\text{C}_4\text{H}_{10}] = 4.5$ мол.%, $[\text{O}_2] = 2.5$ мол.%, $t = 2$ с).

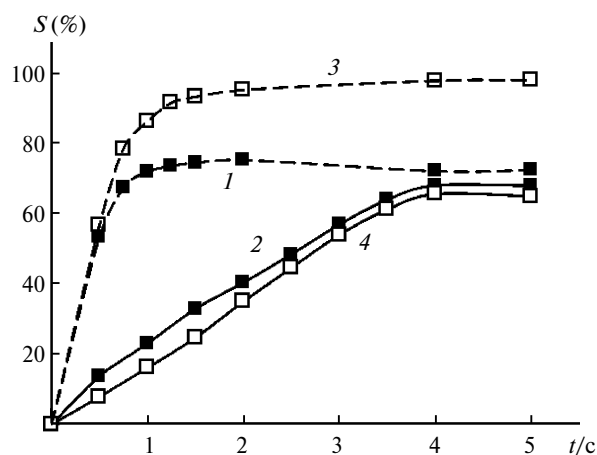


Рис. 6. Зависимость конверсии пропана (1, 2) и кислорода (3, 4) при 1 (2, 4) и 2 атм (1, 3) при окислительном крекинге пропана ($[C_3H_8] = 4.5$ мол.%, $[O_2] = 2.5$ мол.%; $T = 650$ °C).

В указанных условиях (см. рис. 7) при атмосферном давлении процесс практически не протекает. Однако повышение давления до 2 атм приводит к резкому увеличению скорости процесса и, соответственно, снижению концентрации реагентов. Концентрация кислорода при этом ниже стехиометрического соотношения, и после достижения его полной конверсии за время пребывания в реакторе при давлении 3.5 атм дальнейшее повышение давления практически не приводит к изменению концентрации пропана и продуктов. На основании полученных результатов можно сделать заключение, что в данных условиях давление увеличивает скорость окислительного крекинга, но при этом слабо влияет на термические процессы. В области глубокой конверсии пропана селективность образования основных продуктов, таких как этилен, пропилен, метан, CO, CO₂ и вода, с увеличением давления практически не изменяется (рис. 8).

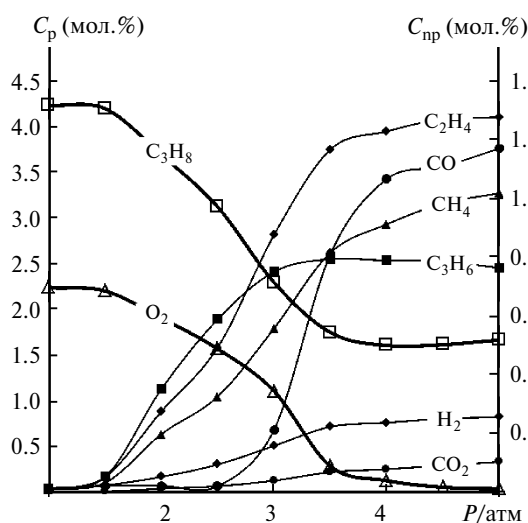


Рис. 7. Зависимость концентрации реагентов (C_p) и продуктов (C_{np}) окислительного крекинга пропана от давления ($T = 575$ °C, $t = 2$ с, $[C_3H_8] = 4.3$ мол.%, $[O_2] = 2.3$ мол.%).

Отсюда следует, что, хотя повышение давление и способствует увеличению конверсии алканов, оно оказывает слабое влияние на перераспределение углерода и кислорода между основными продуктами.

Особый интерес представляет парциальное окисление легких *n*-алканов в среде метана, так как этот процесс моделирует окисление реальных попутных газов. На рисунке 9 на примере окислительного крекинга пропана сравниваются температурные зависимости конверсии реагентов в среде азота и метана при давлении 1 и 3 атм. Как было показано ранее^{2,3,7}, в исследуемых условиях метан заметно ингибирует реакции окисления, но слабо влияет на процессы чисто термического крекинга. Однако с увеличением давления системы эффект ингибирования окисления метаном в области высоких температур снижается (см. рис. 9).

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее благоприятный диапазон давлений для проведения селективного окислительного крекинга легких алканов C₂–C₄ в реальных природных и попутных газах, составляет 2–4 атм, что практически соответствует давлению попутного газа,

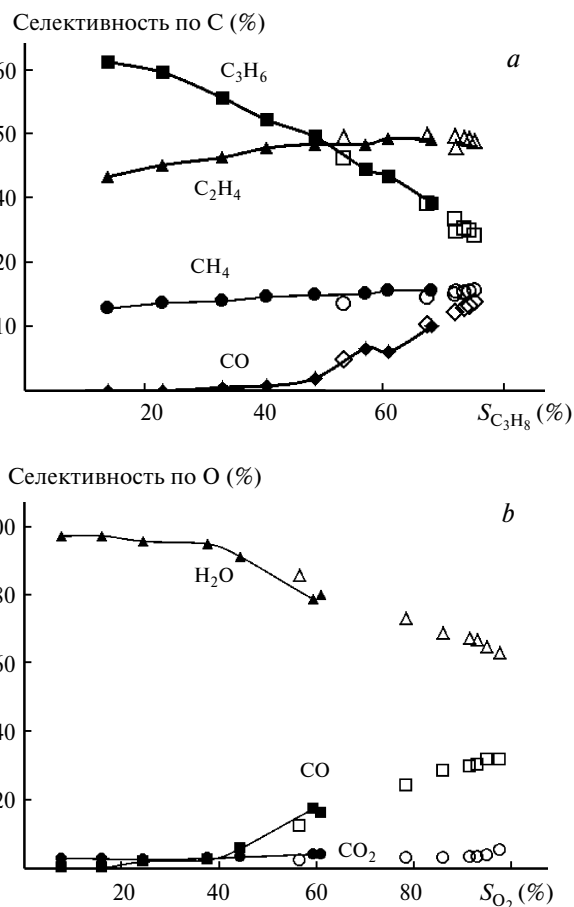


Рис. 8. Зависимость селективности образования углеродсодержащих (a) и кислородсодержащих (b) продуктов от конверсии реагентов при давлении 1 (заполненные точки) и 2 атм (пустые точки) ($t = 0.5$ –4 с, $T = 500$ –700 °C, $[C_3H_8] = 4.5$ мол.%, $[O_2] = 2.5$ мол.%).

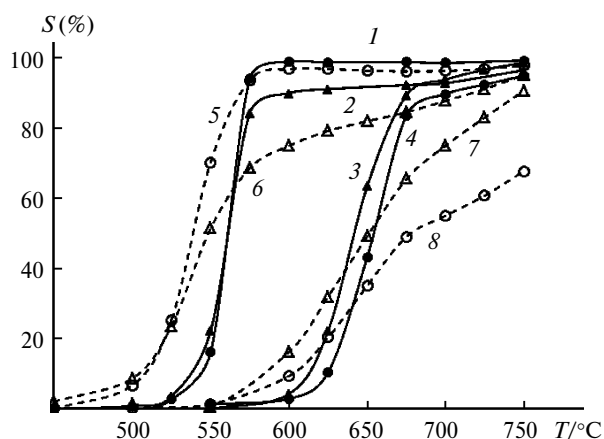


Рис. 9. Зависимость конверсии O_2 (1, 4, 5, 8) и C_3H_8 (2, 3, 6, 7) от температуры при окислительном крекинге пропана в среде азота (1–4) и метана (5–8) при давлении 1 (3, 4, 7, 8) и 3 атм (1, 2, 5, 6) ($[C_3H_8] = 5.0$ мол.%, $[O_2] = 5.0$ мол.%, $t = 2$ с).

получаемого на первой ступени сепарации природного газа.

Следует отметить, что повышение давления снижает температуру окислительного крекинга легких алканов, но с ростом давления этот эффект уменьшается. С повышением давления понижается температура достижения полной конверсии кислорода, однако практически не изменяется максимально достижимая конверсия алкана. Давление увеличивает скорость окислительного крекинга, но при этом слабо влияет на термические процессы. В области глубокой конверсии алканов селективность образования основных продуктов с увеличением давления практически не изменяется. Несмотря на то что с ростом давления выход CO и CO_2 увеличивается, соотношение между скоростями полного и парциального окисления практически не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (программа № 25) и Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 7).

Список литературы

1. Р. Н. Магомедов, А. Ю. Прошина, В. С. Арутюнов, *Кинетика и катализ*, 2013, **54**, 401 [R. N. Magomedov, A. Yu. Proshina, V. S. Arutyunov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2013, **54**, 383].
2. Р. Н. Магомедов, А. Ю. Прошина, Б. В. Пешнев, В. С. Арутюнов, *Кинетика и катализ*, 2013, **54**, 413 [R. N. Magomedov, A. Yu. Proshina, B. V. Peshnev, V. S. Arutyunov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2013, **54**, 394].
3. V. S. Arutyunov, R. N. Magomedov, A. Yu. Proshina, L. N. Strekova, *Chem. Eng. J.*, 2014, **238**, 9.
4. В. С. Арутюнов. *Окислительная конверсия природного газа*, КРАСАНД, Москва, 2011.
5. V. S. Arutyunov, V. I. Savchenko, I. V. Sedov, I. G. Fokin, A. V. Nikitin, L. N. Strekova, *Chem. Eng. J.*, 2015, **282**, 206.
6. И. А. Макарян, П. К. Берзигияров, И. В. Седов, В. С. Арутюнов, В. И. Савченко, *Мир нефтепродуктов*, 2015, № 7, 4.
7. Р. Н. Магомедов, А. В. Никитин, В. И. Савченко, В. С. Арутюнов, *Кинетика и катализ*, 2014, **55**, 584 [R. N. Magomedov, A. V. Nikitin, V. I. Savchenko, V. S. Arutyunov, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2014, **55**, 556].
8. В. С. Арутюнов, О. В. Крылов, *Успехи химии*, 2005, **74**, 1216 [V. S. Arutyunov, O. V. Krylov, *Russ. Chem. Rev. (Int. Ed.)*, 2005, **74**, 1111].
9. В. С. Арутюнов, Р. Н. Магомедов, *Успехи химии*, 2012, **81**, 790 [V. S. Arutyunov, R. N. Magomedov, *Russ. Chem. Rev. (Int. Ed.)*, 2012, **81**, 790].
10. Е. В. Шевердинкин, В. С. Арутюнов, В. М. Рудаков, В. И. Савченко, О. В. Соколов, *Теоретические основы химической технологии*, 2004, **38**, 332 [E. V. Sheverdenkin, V. S. Arutyunov, V. M. Rudakov, V. I. Savchenko, O. V. Sokolov, *Theor. Foundations Chem. Technol. (Engl. Transl.)*, 2004, **38**, 311].
11. A. Beretta, L. Piovesan, P. Forzatti, *J. Catal.*, 1999, **184**, 455.
12. D. Healy, D. M. Kalitan, C. J. Aul, E. L. Petersen, G. Bourque, H. J. Curran, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 1521.
13. *Combustion Chemistry Center at NUI Galway: database mechanism of butane oxidation*, <http://c3.nuigalway.ie/butane.html>.
14. CWB 4.0.9150, <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>.
15. A. Chakir, M. Cathonnet, J. C. Boettner, F. Gaillard, *Combustion Science and Technology*, 1989, **65**, 207.

Поступила в редакцию 7 февраля 2016;
после доработки — 13 июля 2016