

Кинетические закономерности и технологические перспективы селективного окислительного крекинга легких алканов

В.С.Арутюнов,^{a, b} В.И.Савченко,^a И.В.Седов,^a А.В.Никитин,^{a, b} Р.Н.Магомедов,^b
А.Ю.Прошина^b

^a Институт проблем химической физики Российской академии наук

Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Академика Семенова, 1

^b Институт химической физики имени Н.Н.Семенова Российской академии наук

Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Проанализированы и обобщены результаты исследований кинетических закономерностей селективного окислительного крекинга легких алканов. Этот процесс привлекает внимание исследователей в связи с перспективами создания новых технологий на базе легкого углеводородного сырья. Особое внимание уделено этану, для которого уже разработаны достаточно полные и адекватные модели механизма его окислительной конверсии, позволяющие детально анализировать кинетику процесса. Обсуждены перспективы практического применения в энергетике селективного окислительного крекинга гомологов метана, содержащихся в природных и попутных газах.

Библиография — 85 ссылок.

Оглавление

I. Введение	47
II. Гетерофазный характер окислительного крекинга легких алканов	48
III. Окислительный крекинг этана	51
IV. Селективный окислительный крекинг углеводородов C ₃ –C ₅	58
V. Влияние давления на окислительный крекинг алканов	60
VI. Применение селективного окислительного крекинга гомологов метана, присутствующих в природных и попутных газах, в энергетике	63
VII. Получение газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и монооксида углерода	65
VIII. Перспективы переработки продуктов селективного окислительного крекинга легких алканов	71

I. Введение

Эффективное использование природных газообразных углеводородов — одна из важнейших современных научных и технологических задач. В первую очередь это связано с тем, что подавляющая часть углеводородов в земной коре (энергетический и нефтехимический ресурсы человечества) представлена различными видами именно газообразных углеводородов.¹ Неуклонное сокращение доступных ресурсов жидких углеводородов (нефти), несомненно, более удоб-

ных для использования и переработки, делает неизбежным переход мировой экономики на газовое сырье. Уже очевидно, что текущий век будет веком газа, а следовательно, веком газохимии. Заметное снижение за несколько предыдущих лет цены на природный газ² сделало очень привлекательным его использование не только как топлива, но и в качестве химического сырья. В связи с этим в последние годы наблюдается высокая активность в области создания новых газохимических предприятий, особенно в США и в странах Ближнего

В.С.Арутюнов (V.S.Arutyunov). Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ИПХФ РАН, заведующий лабораторией ИХФ РАН.

Телефон: +7(495)939–7287, e-mail: v_arutyunov@mail.ru

В.И.Савченко (V.I.Savchenko). Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН.

Телефон: +7(495)939–7287, e-mail: vsavch@icp.ac.ru

И.В.Седов (I.V.Sedov). Кандидат химических наук, заведующий отделом ИПХФ РАН.

Телефон: +7(496)522–1249, e-mail: isedov@icp.ac.ru

А.В.Никитин (A.V.Nikitin). Кандидат химических наук, инженер ИПХФ РАН, научный сотрудник ИХФ РАН.

Телефон: +7(495)939–7287, e-mail: nik@icp.ac.ru

Р.Н.Магомедов (R.N.Magomedov). Кандидат технических наук, научный сотрудник ИХФ РАН.

E-mail: tetratonat@rambler.ru

А.Ю.Прошина (A.Yu.Proshina). Аспирантка того же института.

Телефон: +7(495)939–7287, e-mail: Dmitrieva11@ya.ru

Область научных интересов авторов: кинетика газозофазных процессов, окислительная конверсия углеводородов, кинетическое моделирование, фундаментальные проблемы химической технологии, экологические проблемы энергетики и транспорта.

Дата поступления 29 марта 2016 г.

Востока, обладающих большими ресурсами дешевого природного газа.

Однако различные разновидности природных и попутных газов представляют собой крайне разнообразные и непостоянные по составу композиции, состоящие в основном из алканов C_1 – C_6 (и более тяжелых), сильно различающихся прежде всего реакционной способностью, а также физическими свойствами.³ Для разделения таких смесей на отдельные компоненты технологическими методами требуются сложное и дорогостоящее оборудование и очень высокие энергозатраты, поэтому такое разделение может быть экономически оправдано только при переработке больших (свыше 10^9 м³ в год) объемов газа. Химическая переработка природных газов с высоким содержанием тяжелых гомологов метана — также крайне сложная задача прежде всего из-за огромного (на порядки величины) различия в реакционной способности отдельных компонентов. Без предварительной подготовки использование таких газов в качестве топлива в современных газотурбинных установках и газопоршневых двигателях практически невозможно.^{4,5}

В то же время огромные ресурсы углеводородных газов сосредоточены именно в малоресурсных малодебитных и удаленных источниках. К ним относится большинство нетрадиционных источников газообразных углеводородов (попутный и сланцевый газы, газ слабопроницаемых пород, угольный метан и др.). В мировой добыче доля таких источников по мере истощения крупных месторождений традиционного газа и освоения нетрадиционных ресурсов будет возрастать. Современные газохимические технологии, рентабельные лишь при очень больших объемах производства (больше сотен тысяч тонн конечной продукции в год),⁶ непригодны для решения этой задачи. Для применения нетрадиционных ресурсов в качестве газохимического сырья и энергетического топлива необходимы принципиально новые технологии. Одним из перспективных направлений в разработке новых газохимических технологий и подготовке природных газов к использованию в энергетике может стать селективный окислительный крекинг (окискрекинг) входящих в их состав гомологов метана.

Окислительная конверсия — один из наиболее очевидных и энергетически эффективных методов переработки углеводородных газов, требующий минимальных затрат дополнительной энергии. Окислительную конверсию можно рассматривать как основную начальную стадию переработки природного газа в различные химические продукты. Именно в результате окислительной конверсии природного газа образуется синтез-газ — один из немногих продуктов, который может быть получен из основного компонента природного газа — метана — в термодинамически равновесном процессе. На основе синтез-газа производят такие базовые продукты газохимии, как водород, аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды, необходимые для химической промышленности.

Главное преимущество окислительной конверсии легких углеводородов заключается в использовании самого природного газа (одного из наиболее доступных и дешевых источников энергии) для покрытия энергозатрат на химическую конверсию его компонентов. При этом энергия, выделяемая за счет частичного окисления газа, вводится наиболее эффективным способом — непосредственно в объем конвертируемого газа, без применения сложного и дорогостоящего теплообменного оборудования. Во многих случаях это позволяет проводить даже эндотермические процессы полностью в автотермическом режиме, не прибегая к использованию внешних источников энергии. Для более тяжелых гомологов метана за счет выделения тепла при их частичном (парциаль-

ном) окислении появляется возможность термического или окислительного крекинга с разрывом более слабых C – C -связей, да и C – H -связи в них значительно слабее, что заметно облегчает процессы конверсии таких соединений, в том числе окислительного дегидрирования.

В опубликованном несколько лет назад обзоре⁷ по газофазному пиролизу легких алканов показан большой потенциал этого направления в плане создания новых процессов переработки углеводородных газов. Однако были отмечены относительно слабая изученность этих процессов, а также необходимость более детального исследования кинетики окисления индивидуальных алканов и их сложных смесей, соответствующих реальным природным и попутным газам. За прошедшие несколько лет в ИПХФ РАН и ИХФ РАН проведен большой исследовательский работы по газофазному крекингу легких алканов, значительно расширивших представления о кинетике этих процессов и перспективах их практического использования. Это определило целесообразность подготовки настоящего обзора, отражающего развитие работ по данной теме.

II. Гетерофазный характер окислительного крекинга легких алканов

Одна из главных особенностей процессов окискрекинга легких алканов, определяющая многие их закономерности, заключается в том, что в большинстве случаев это гетерофазные процессы. Даже когда окислительная конверсия природного газа и его отдельных фракций реализуется как каталитические процессы, эти каталитические процессы имеют существенную специфику, связанную с высокой энергией разрыва связей C – C и C – H в молекулах легких алканов. Для окислительной конверсии природного газа даже в присутствии катализаторов требуются достаточно высокие температуры, при которых с заметной скоростью протекают не только каталитические, но и газофазные реакции с участием различных менее стабильных промежуточных продуктов, образующихся в ходе каталитической активации и дальнейшего окисления алканов. Это стало очевидным при исследовании механизма окислительной конденсации метана, в которой гетерогенные реакции зарождения метильных радикалов и их последующие гомогенные превращения составляют единый механизм процесса.⁸

С другой стороны, даже при проведении таких процессов в отсутствие катализаторов из-за очень высокой энергии активации газофазных реакций зарождения радикалов, как правило, достаточно большую роль в появлении и гибели активных центров играет поверхность реактора, особенно в условиях лабораторных экспериментов. Поэтому практически во всех случаях реализуются гетерофазные процессы, протекающие в условиях интенсивной конкуренции гетерогенных и параллельно протекающих газофазных реакций.⁹

С учетом гетерофазного характера окислительной конверсии легких углеводородов одним из важных параметров, определяющих относительный вклад гомогенных и гетерогенных реакций (а следовательно, непосредственно влияющих на распределение продуктов), является соотношение свободного объема реактора и объема катализатора. В отсутствие катализатора вклад гомогенных и гетерогенных реакций в значительной степени зависит от отношения площади поверхности (S) к свободному объему реактора (V). В лабораторных реакторах небольшого диаметра с высоким отношением S/V , изготовленных из таких относительно инертных материалов, как кварц, влияние поверхности на газофазный процесс очень существенно. Дополнительная поверхность может не только замедлять радикально-цепную

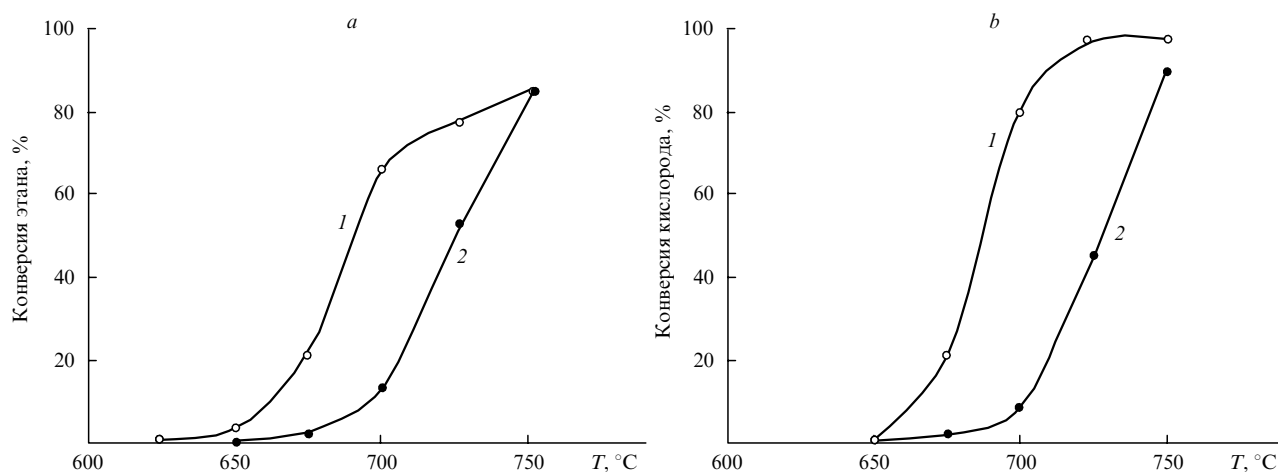


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии этана (а) и кислорода (б) в среде азота в процессе окислительного крекинга этана в кварцевых реакторах с внутренним диаметром 14 (1) и 8 мм (2).¹² Условия эксперимента: $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$ (см.[†]), время реакции $t_r = 1$ с.

газофазную реакцию, что способствует гетерогенному обрыву цепей в разветвленно-цепном процессе, но и вызывать определенные изменения в химии протекающих процессов, что может приводить к изменению состава продуктов.⁷

В газофазном процессе в результате взаимодействия алкильных радикалов, образующихся при активации, с кислородом и кислородсодержащими радикалами (HO_2^* , HO^* , O^{**}) образуются оксигенатные соединения, продуктом последующего окисления которых является в основном СО. Напротив, реакции полного окисления на поверхности катализатора значительно увеличивают выход CO_2 и, соответственно, снижают соотношение $[CO]:[CO_2]$. Как следствие, степень превращения кислорода в присутствии катализатора больше, чем при тех же условиях в пустом (без катализатора) объеме реактора, где протекает чисто газофазный процесс. Например, в работе¹⁰ при соотношении кислорода и этана существенно ниже стехиометрического полная конверсия кислорода при окислительном дегидрировании этана в присутствии смешанного оксида щелочноземельного и редкоземельного металлов достигалась уже при $600^\circ C$, однако конверсия этана при этом была относительно небольшой. В то же время из-за более высокой энергии активации газофазных процессов их скорость с повышением температуры увеличивается гораздо быстрее. Так, в тех же экспериментах в отсутствие катализатора при $750^\circ C$ и конверсии этана 60% конверсия кислорода составляла лишь 80%, т.е. при более высокой температуре степень превращения обоих реагентов становилась достаточно близкой. Многочисленные исследования показали,⁷ что ниже $600^\circ C$ окислительный крекинг этана протекает с заметной скоростью только в присутствии катализатора или на поверхности реактора. А температура является ключевым фактором, определяющим относительный вклад гомогенных и гетерогенных процессов в окислительную конверсию легких алканов.

В работах^{11,12} исследовано влияние температуры на роль гомогенных и гетерогенных процессов при окислительном крекинге этана, протекающем при атмосферном давлении в проточной установке с цилиндрическими кварцевыми реакторами с внутренним диаметром 14 мм ($S/V = 5.4$ см⁻¹) и 8 мм ($S/V = 13.3$ см⁻¹). Длина нагреваемой изотермической

высокотемпературной зоны составляла 200 мм. Для сохранения изотермических условий в реакторах и снижения вклада вторичных процессов с участием продуктов окислительного крекинга, как правило, использовали разбавленные инертным газом смеси с концентрацией этана 5%, а содержание кислорода варьировали в широких пределах. Температурные зависимости конверсии этана и кислорода представлены на рис. 1.

Как показали полученные результаты, при одинаковых значениях t_r реакция в реакторе с меньшим диаметром начинается при более высокой температуре, чем в реакторе с большим диаметром, 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 погибают в реакциях обрыва цепи на поверхности реактора.¹³ 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 HO^* , ускоряющих процесс.¹³ Но при $750^\circ C$, когда вклад реакций термического пиролиза становится существенным, конверсия этана в реакторах с разными отношениями S/V практически совпадает. При этом селективность образования основных углеродсодержащих продуктов в реакторах разного диаметра примерно одинакова, что свидетельствует о незначительном влиянии кварцевой поверхности стенок реактора на образование продуктов.

Авторами работы¹² проведен эксперимент, наглядно показавший особенности протекания каталитических и газофазных процессов окислительного крекинга этана. На кварцевой сетке, расположенной во входной части реактора, был размещен небольшой слой промышленного катализатора ИПМ-02, который содержал 0.2 мас.% 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 нагретом объеме за слоем катализатора 0.8–0.9 с ($600–750^\circ C$). Процесс проводили при температурах от 200 до $750^\circ C$, концентрации этана 5%, отношении $[C_2H_6]_0:[O_2]_0$, равном 2, в смеси, разбавленной азотом.

Поскольку газофазный окислительный крекинг этана протекает по радикально-цепному механизму, лимитирую-

[†] Концентрации реагентов и продуктов при окислительном крекинге везде указаны в мол. %.

щей стадией которого является зарождение цепей, авторы предполагали, что это может способствовать понижению температуры и(или) сокращению времени протекания процесса в результате гетерогенной активации этана с последующим выходом активных продуктов в газовую фазу. Как оказалось, при нагревании реактора с катализатором всего до 200°C наблюдался заметный разогрев слоя катализатора (~40°C) по сравнению со стенками реактора. При температуре реактора 300°C достигалась почти полная конверсия кислорода (~95%). При этом конверсия этана составляла лишь ~11%, что примерно соответствовало стехиометрии его полного окисления при данной начальной концентрации кислорода (рис. 2). Дальнейший нагрев реактора приводил к заметному увеличению конверсии этана только при температуре > 650°C, соответствующей началу газофазного процесса (рис. 2,б).

Единственными продуктами оксипиролиза этана, которые наблюдались в присутствии катализатора при температурах < 400°C, были CO₂ и H₂O (рис. 3). Продукты парциального окисления — CO и H₂ — появлялись только при температуре > 400°C. Последующий рост селективности образования CO и H₂ сопровождался снижением селективности образования CO₂ и H₂O, что можно интерпретировать как увеличение вклада эндотермических каталитических реакций парового и углекислотного риформинга этана, протеканию которых благоприятствует повышение температуры. Значительное увеличение селективности образования этилена и одновременное снижение селективности образования оксидов углерода CO_x наблюдались только при температурах > 650°C.

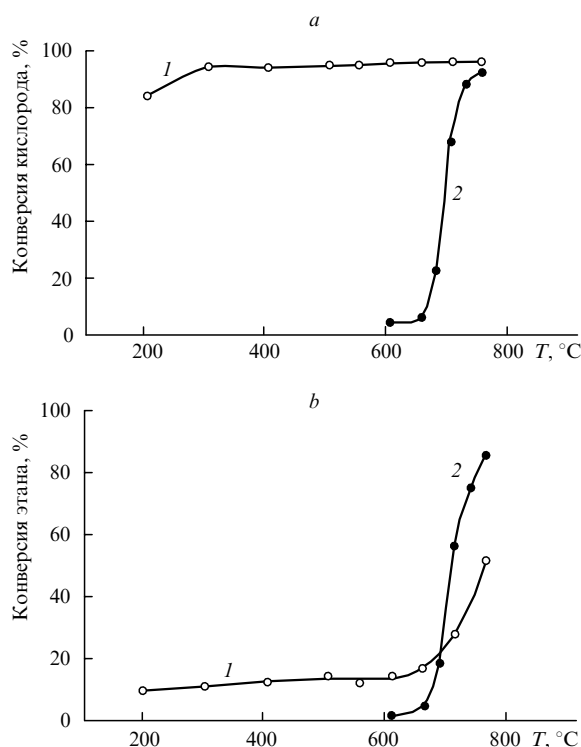


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии кислорода (а) и этана (б) в присутствии (1) и в отсутствие (2) на входе в реактор катализатора ИПМ-02.¹²

Условия эксперимента: [C₂H₆]₀ = 5%, [C₂H₆]₀: [O₂]₀ = 2, смесь разбавлена азотом, время контакта с катализатором 0.06 с, время пребывания в свободной нагретой части реактора 0.8–0.9 с.

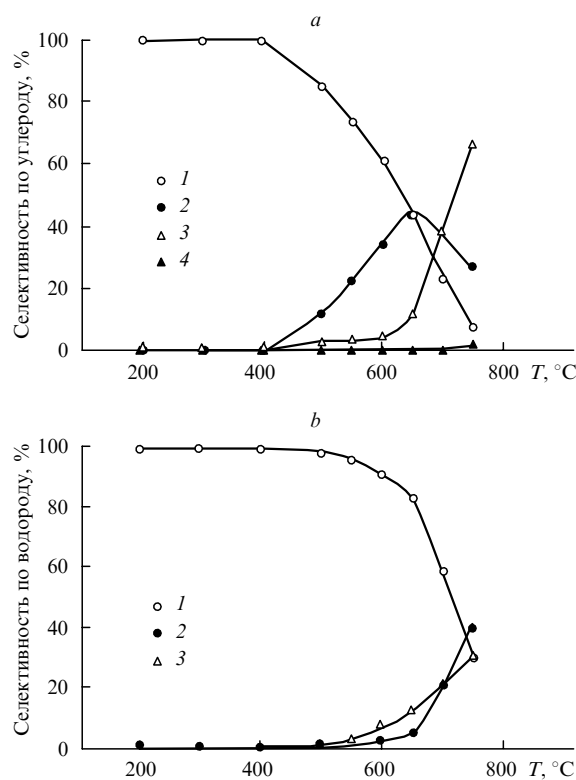


Рис. 3. Температурные зависимости селективности образования продуктов оксипиролиза этана по углероду (а) и водороду (б) в присутствии катализатора ИПМ-02.¹²

а: 1 — CO₂, 2 — CO, 3 — C₂H₄, 4 — CH₄;

б: 1 — H₂O, 2 — сумма углеводородов C_xH_y, 3 — H₂.

Условия эксперимента см. рис. 2.

Таким образом, в присутствии Pt-содержащего катализатора существенно ускоряется процесс окисления, начинающийся при низких температурах. Но это ускорение сопровождается преимущественно глубоким окислением небольшой части этана на поверхности катализатора до CO_x и H₂O и практически полной конверсией кислорода. Последующий заметный рост конверсии этана и образование этилена наблюдаются только при температурах > 650°C, при которых в свободном объеме реактора за слоем катализатора с заметной скоростью протекает бескислородный газофазный пиролиз этана, сопровождающийся быстрым снижением селективности образования CO_x и H₂O и увеличением селективности образования этилена. Из-за отсутствия конверсии этана в реакторе за слоем катализатора конверсия этана оказывается заметно ниже, чем при его газофазном оксипиролизе в отсутствие катализатора (см. рис. 2).

Аналогичные наблюдения сделаны в работе ¹⁴: переход в область быстрого протекания реакции (воспламенения) разбавленной аргоном смеси этана и воздуха ([C₂H₆]:[O₂] = 2) в присутствии монолитного катализатора с содержанием 1 мас.% платины при нагревании выше 200°C приводил к резкому увеличению конверсии кислорода до 90% при конверсии этана < 20%. Дальнейший нагрев реактора вплоть до 650°C сопровождался медленным увеличением степени превращения этана и кислорода, затем 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 с повышением температуры уменьшалась, в то время как

образование монооксида углерода и водорода увеличивалось вплоть до температуры 650°C, при которой селективность образования этих продуктов была максимальной. Выше 650°C начинала увеличиваться селективность образования этилена. В пустом (без катализатора) реакторе газофазное превращение этана и кислорода начиналось при температурах >550°C, а резкое возрастание конверсии реагентов происходило в области температур >650°C, что согласуется с данными работы¹².

Близкие результаты получены в кольцевом реакторе при исследовании окислительного дегидрирования этана в разбавленной азотом смеси с отношением $[C_2H_6]:[O_2] = 1$ в присутствии промышленного катализатора 5 мас.% Pt/ γ - Al_2O_3 .¹⁵

В работе¹⁶ высказано предположение о двухстадийном механизме окислительного крекинга этана в присутствии Pt-катализатора. Процесс проводили в автотермическом режиме при температурах 950–1100°C и давлении 2.5 бар. Применяли главным образом платиновые катализаторы, приготовленные методом пропитки различных оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и т.д.) и содержавшие от 0.05 до 5 мас.% Pt, а также сетки из платины и катализаторы на основе монокристаллических структур с содержанием 5 мас.% Pt. Время пребывания в зоне с катализатором составляло от 5 до 15 мс, а в объеме за слоем катализатора — 150–500 мс. Был сделан вывод, что на первой стадии происходит каталитическое окисление части этана, сопровождающееся выделением тепла, а на второй стадии протекает газофазный термический крекинг оставшегося этана с образованием этилена. Роль катализатора ограничивается иницированием экзотермических реакций окисления и влиянием на количество выделяемого тепла в зависимости от соотношения селективностей процессов полного (в CO_2 и H_2O) и парциального (в CO и H_2) окисления. Видимо, катализатор не влияет в сколь-нибудь значительной степени на последующий процесс крекинга, который протекает в газовой фазе после достижения достаточно высокой температуры.

Аналогичные закономерности гомогенных и гетерогенных процессов наблюдали и при окислительном крекинге тяжелых алканов. В работе¹⁷ при исследовании окислительной конверсии гексана в отсутствие катализатора и в присутствии типичных катализаторов окислительной конденсации метана (ОКМ) и углекислотной конверсии метана (УКМ) показано, что в присутствии катализаторов реакция протекает при значительно более низкой температуре, чем в их отсутствие (рис. 4). Но при повышении температуры конверсия гексана без катализаторов резко возрастала, и при 700°C уже несильно отличалась от каталитической конверсии, а при 730°C значительно превосходила конверсию в присутствии катализаторов.

Замедление газофазного процесса с увеличением отношения S/V в реакторе наблюдалось и в работе¹⁸ при изучении окислительного дегидрирования *n*-бутана. При фиксированной температуре в случае заполнения нагреваемой части реактора дробленным кварцем скорость реакции понижалась более чем на порядок, хотя время пребывания уменьшалось при этом только в два раза. При температуре 580°C и $t_r = 1.8$ 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 разветвленно-цепных реакций в результате взаимодействия радикалов с поверхностью реактора.

В работе¹⁹ парциальное окисление *n*-гексана (7.8% в воздухе) в реакторе, полностью заполненном частицами

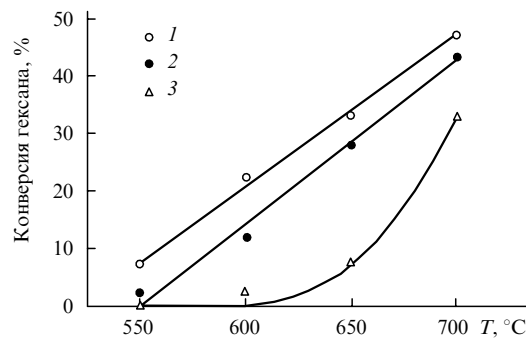


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии гексана в азоте в присутствии катализаторов ОКМ (1) ($[N_2]_0:[O_2]_0 = 96.0:4.0$) и УКМ (2) ($[N_2]_0:[O_2]_0 = 96.7:3.3$) и в их отсутствие (3) ($[N_2]_0:[O_2]_0 = 96.6:3.4$).¹⁷ Диаметр реактора 3 мм, расход смеси 7 мл·мин⁻¹.

карборунда, начиналось при 400°C, в то время как в пустом реакторе при этой температуре его конверсия составляла уже ~45%. 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 площади поверхности реактора, но и каталитическую активность материала его стенок и любой другой дополнительной поверхности. Полученные в работах^{12–19} результаты можно рассматривать как серьезный аргумент в пользу представлений о двухстадийном механизме окислительного крекинга легких алканов в присутствии высокоактивных Pt-содержащих катализаторов.⁷

III. Окислительный крекинг этана

К настоящему времени окислительный крекинг этана, видимо, исследован более полно и тщательно, чем окислительный крекинг других гомологов метана. Причина не только в практической важности этого процесса и быстром росте мощностей по пиролизу этана (особенно в США). Изучение окислительного крекинга этана как представителя ряда легких алканов особенно интересно еще и потому, что уже разработаны достаточно полные и адекватные модели механизма его окислительной конверсии, позволяющие детально анализировать кинетику процесса. В отношении окислительного крекинга более тяжелых углеводородов эту работу еще только предстоит сделать.⁸ Подробное экспериментальное изучение окислительного крекинга этана и кинетическое моделирование этого процесса при атмосферном давлении проведены в работах^{11, 12}.

III.1. Влияние температуры

Анализ температурной зависимости конверсии кислорода и этана при его окислительном крекинге показал, что при температурах >625°C при близкой концентрации реагентов в смеси наблюдается характерное для газофазных процессов количественное соответствие между степенью превращения обоих реагентов. Оно наблюдается вплоть до температуры, при которой достигается полная конверсия кислорода. При более высоких температурах темп роста конверсии этана с повышением температуры замедляется. Видимо, на этом этапе увеличение конверсии этана уже является следствием растущего вклада реакций его термического крекинга и дегидрирования. Зна-

чительный вклад при высоких температурах этих реакций (для которых характерна большая энергия активации) приводит к уменьшению ускоряющего воздействия кислорода на конверсию этана.

Обращает на себя внимание очень небольшой ($< 50^\circ\text{C}$) температурный интервал, в котором происходит переход от едва заметной реакции к почти полному превращению кислорода (рис. 5,а), сопровождающийся высокой конверсией этана (см. рис. 5,б). Такой критический переход в узком интервале температур в область быстрого протекания реакции характерен для разветвленно-цепных процессов. Подтверждением перехода процесса в разветвленно-цепной режим может служить и очень большая ($> 100 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) «кажущаяся» энергия активации, получаемая путем формальной обработки результатов в этой температурной области.

При начальных концентрациях кислорода $[\text{O}_2]_0 = 2.5$ и 5% его содержание значительно уступало тому, которое отвечает стехиометрии реакции полного окисления этана, и кислород расходовался практически полностью (см. рис. 5,а). Но при $[\text{O}_2]_0 = 1\%$ стабильно сохранялась остаточная концентрация кислорода на уровне $\sim 0.05\%$. Примерно такая же по величине неполная конверсия кислорода наблюдалась и в опытах по парциальному окислению метана.^{3,9}

Эксперименты, проведенные в работе¹¹, сопровождались кинетическим моделированием с использованием детальной модели парциального окисления углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_2$, специально разработанной для диапазона температур 600–1200 K, давлений 1–100 атм и широкого интервала соотношений $[\text{O}_2]_0 : [\text{C}_2\text{H}_6]_0$. В соответствии с принципами построения модели, подробно описанными в статье⁸, все численные значения кинетических параметров были взяты из независимых литературных источников, в основном из базы кинетических данных NIST (Национального института стандартов и технологий США).²⁰ При моделировании кинетические параметры не варьировали. Предварительный вариант модели, представленный в работе²¹, был дополнен рядом реакций. Процессы с участием пероксида водорода, его образования и распада были записаны в рамках так называемой схемы Линдемана,²² т.е. с учетом в явном виде образования возбужденного состояния, через которое реакция протекает в направлении как дезактивации, так и распада активированного комплекса. Все это позволило улучшить согласие между экспериментальными данными и результатами моделирования. С учетом добавленных реакций модифицированная модель включала 490 элементарных стадий. Расчеты проводили для изотермических условий, используя программу KINTECUS V450 (см.[‡]), позволяющую моделировать кинетику процессов окисления, горения и других.

Кинетическая модель не только качественно описала критический характер перехода реакции в данных условиях в область воспламенения, но и дала вполне удовлетворительное количественное согласие с экспериментальными результатами. Учитывая принятый принцип независимого построения модели,⁸ можно утверждать, что теоретические представления вполне отвечают наблюдаемой кинетике процесса. К не имеющим пока объяснения фактам расхождения результатов эксперимента и моделирования можно отнести то, что при всех начальных концентрациях кислорода его расчетная конверсия достигала 100%, в то время как в экспериментах она всегда была немного ниже (рис. 6,а). Кроме того, согласно данным кинетического моделирова-

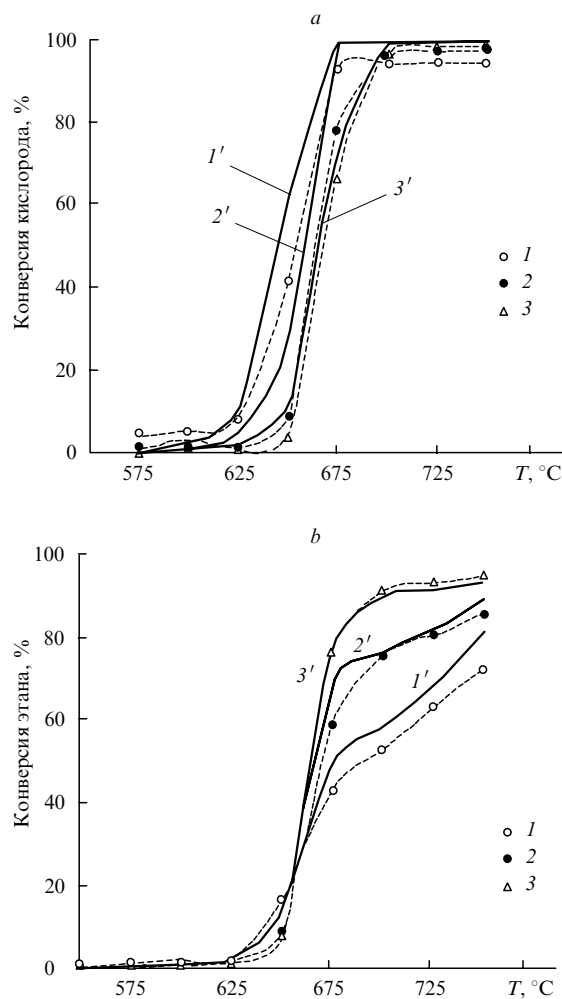


Рис. 5. Температурные зависимости конверсии кислорода (а) и этана (б).¹¹

Пунктирные линии и точки — эксперимент, сплошные линии — результаты кинетического моделирования. $[\text{O}_2]_0 = 1$ (1, 1'), 2.5 (2, 2'), 5% (3, 3'); $[\text{C}_2\text{H}_6]_0 = 5\%$, $t_r = 2$ с, $P = 1$ атм.

ния, с повышением начальной концентрации кислорода увеличиваются температура (см. рис. 5,а) и время, необходимые для достижения его 100%-ной конверсии (см. рис. 6,а). В экспериментах же с увеличением концентрации кислорода с 2.5 до 5% конверсия кислорода несколько возросла, а время достижения ее квазистационарного значения уменьшилось. С повышением концентрации кислорода в смеси не только увеличивается максимальная степень превращения этана при заданной температуре, но и становится меньше время ее достижения (см. рис. 6,б).

Практически полное превращение кислорода сопровождалось лишь частичной конверсией этана, значение которой понижалась с уменьшением начальной концентрации кислорода (уменьшением отношения $[\text{O}_2]_0 : [\text{C}_2\text{H}_6]_0$). По мере увеличения начальной концентрации кислорода его расход в расчете на конвертированную молекулу этана монотонно возрастал. Соответственно, степень превращения этана, достигаемая при температуре максимальной конверсии кислорода, увеличивалась медленнее, чем начальная концентрация кислорода (рис. 7). Такой характер зависимости конверсии этана от начальной концентрации кислорода, видимо, связан с увеличением расхода кислорода на окисление образующихся продуктов. В работе²³ наблюдали интенсивное газозофазное окисление при атмосферном давлении

‡ См. сайт <http://www.kintecus.com>

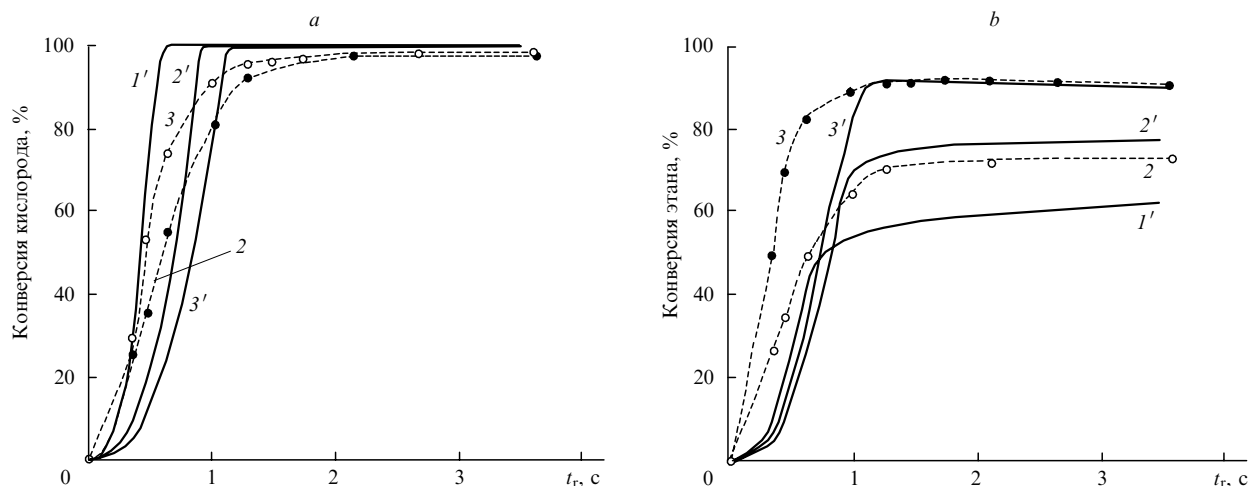


Рис. 6. Зависимости конверсии кислорода (a) и этана (b) от времени пребывания реакционной смеси в реакторе ($[C_2H_6]_0 = 5\%$, $T = 700^\circ C$).¹¹
 Точки и пунктирные линии — эксперимент, сплошные линии — моделирование. $[O_2]_0$, %: 1' — 1; 2, 2' — 2.5; 3, 3' — 5.

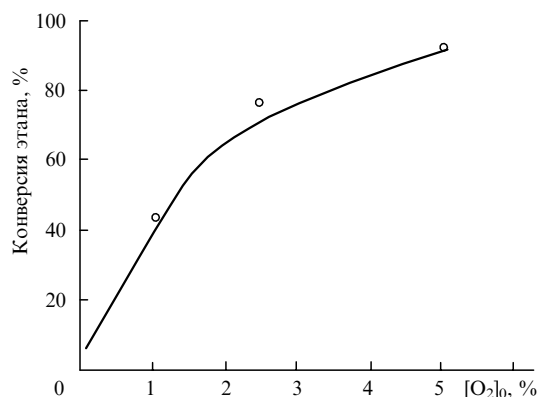
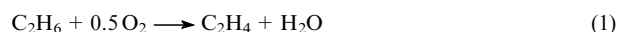


Рис. 7. Зависимость конверсии этана, достигаемой при температуре полного превращения кислорода, от его начальной концентрации.¹¹
 $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $t_r = 2$ с. Точки — эксперимент, сплошная линия — моделирование.

смесей этилена с воздухом (в отношении от 3 до 10). Этот процесс протекал примерно в том же, что и в работе¹², диапазоне температур (начиная с $550^\circ C$) и приводил к образованию в основном тех же продуктов (CO , CH_4 , CO_2), что хорошо описывалось газофазной моделью. В работе¹³ газофазное окисление этилена в смеси ($[C_2H_4]_0 : [O_2]_0 = 1 : 1$), сильно разбавленной гелием, начиналось при температурах $> 670^\circ C$ и сопровождалось выходом главным образом воды и монооксида углерода, который образовывался с селективностью $\sim 90\%$.

С повышением температуры выше температуры полного превращения кислорода конверсия этана сравнительно медленно возрастала, но тем не менее оставалась ниже конверсии кислорода даже при эквимолярном соотношении кислорода и этана. Это хорошо согласуется с литературными данными,^{7,11} согласно которым окискрекинг этана существенно отличается от процессов окискрекинга более тяжелых алканов (в последних конверсия кислорода, как правило, немного ниже (или равна) конверсии самого углеводорода). Отношение количеств израсходованных этана и кислорода, достигаемое при температуре полной конверсии кислорода,

монотонно снижается с увеличением концентрации кислорода. Снижение указанного отношения от ~ 2 при $[O_2]_0 : [C_2H_6]_0 = 0.2$, что формально соответствует брутто-реакции



до ~ 1 при $[O_2]_0 : [C_2H_6]_0 = 1$ может быть связано с увеличением вклада брутто-реакций



Кинетическая модель хорошо описывает экспериментальную зависимость конверсии этана от начальной концентрации кислорода (см. рис. 7).

На основании анализа кривых, представленных на рис. 5, можно отметить, что при $[C_2H_6]_0 = 5\%$ и $[O_2]_0 < 2.5\%$ температуры начала реакции и достижения полной конверсии кислорода повышаются по мере роста начальной концентрации кислорода. Формально это можно объяснить ингибированием радикального процесса окисления этана кислородом. Аналогичное явление наблюдалось в работе¹³, где в очень близких условиях газофазное дегидрирование этана в отсутствие кислорода начиналось при температуре на $40^\circ C$ ниже, чем в его присутствии, т.е. кислород также ингибировал процесс. Однако по мере повышения температуры в присутствии кислорода конверсия этана значительно увеличивалась и при $700^\circ C$ достигала 75% , в то время как в его отсутствие — только 44% . Подобное ингибирование кислородом разветвленно-цепного процесса было отмечено и при парциальном окислении метана при высоких давлениях.^{3,9}

Влияние температуры на состав продуктов окисления этана иллюстрирует рис. 8. При низких температурах первичными продуктами окискрекинга были этилен и вода, которые появлялись одновременно с началом превращения реагентов. Все остальные продукты образовывались при более высокой температуре и (за исключением водорода) в заметно меньшем количестве.

Результаты моделирования указывают на образование наряду с водой и пероксида водорода. В экспериментах пероксид водорода не регистрировали, но, согласно данным моделирования, он образуется преимущественно в области

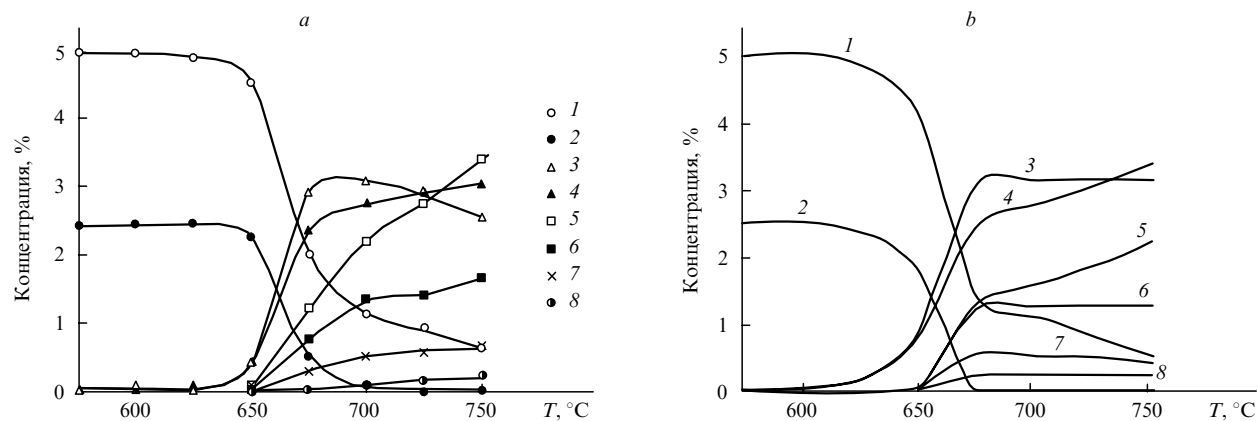


Рис. 8. Экспериментальные (а) и расчетные (б) температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов окисления этана.¹¹ $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 2$ с. 1 — C_2H_6 , 2 — O_2 , 3 — H_2O ($H_2O + H_2O_2$ на рис. б), 4 — C_2H_4 , 5 — H_2 , 6 — CO , 7 — CH_4 , 8 — CO_2 .

низких температур. Его максимальная расчетная концентрация достигала 0.44% при 675 °C; при более высоких температурах он быстро распадается, что сопровождается резким увеличением скорости превращения этана. Это хорошо согласуется с представлением о том, что при окислении алканов в области температур $> 500^\circ C$ распад пероксида водорода становится одной из основных реакций разветвления цепей.²⁴ В работе¹¹ экспериментальные результаты были сопоставлены с расчетной суммой концентраций воды и пероксида водорода. Следует также отметить принципиальное отличие продуктов окислительного крекинга этана от продуктов его парциального окисления при высоких давлениях: в последних преобладают оксигенаты,^{25,26} не наблюдаемые при более высоких температурах окислительного крекинга.

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов показало,¹¹ что кинетическая модель вполне адекватно описывает не только температурные зависимости и качественный состав продуктов, но и их количественный выход. Исключение составляют примерно вдвое заниженные концентрации водорода и немного заниженные концентрации CO и CH_4 . Причины этих расхождений пока не выяснены.

Увеличение отношения $[H_2]:[CO]$ с повышением температуры, вероятно, связано с возрастанием вклада реакции

термического разрыва связи $C-H$ в этильном радикале, скорость которой в исследуемой температурной области значительно превышает скорость отрыва атома водорода кислородом.¹³ Концентрация этилена после полной конверсии кислорода продолжает расти одновременно с концентрацией водорода (см. рис. 8, б), по всей видимости, вследствие термического дегидрирования этана при высоких температурах по реакции (3). Важным продуктом процесса окисления этана является метан, образующийся при температурах $> 650^\circ C$, при которых с заметной скоростью начинаются разрывы связей $C-C$ в молекулах этана и окислительный крекинг этилена.¹³

Температурные зависимости селективности образования продуктов окисления этана (рис. 9) соответствуют рассмотренным выше температурным зависимостям их концентрации. При температурах $< 650^\circ C$ и, соответственно, при низкой степени превращения реагентов практически единственными продуктами окислительного крекинга были этилен и вода (при моделировании вместо воды рассматривали сумму воды и пероксида водорода). С повышением температуры до $700^\circ C$, когда достигалось полное превращение кислорода, как расчетная, так и экспериментальная селективности образования этилена по углероду снижались со 100 до $\sim 70\%$. При даль-

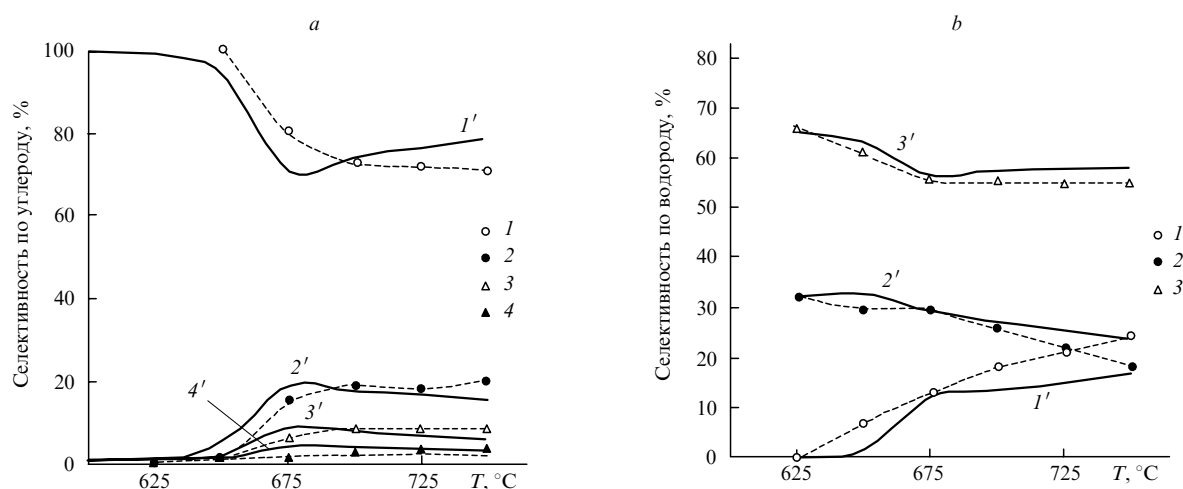


Рис. 9. Температурные зависимости селективности образования продуктов окисления этана по углероду (а) и водороду (б).¹¹ $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 2$ с. Точки и пунктирные линии — эксперимент, сплошные линии — моделирование. а: 1, 1' — C_2H_4 ; 2, 2' — CO ; 3, 3' — CH_4 ; 4, 4' — CO_2 ; б: 1, 1' — H_2 ; 2, 2' — H_2O ; 3, 3' — C_xH_y .

нейшем повышении температуры эти показатели изменялись незначительно. В температурном интервале (600–750°C) селективности образования CO и CH₄ достигали 18–20 и 7–8% соответственно, а при дальнейшем повышении температуры оставались практически неизменными (см. рис. 9,a). Вместе с тем во всем исследованном температурном диапазоне наблюдалось почти линейное снижение селективности образования H₂O, сопровождаемое соответствующим увеличением селективности образования H₂ (см. рис. 9,b). Это могло быть связано с увеличением скорости термического дегидрирования этана по сравнению со скоростью его окислительного дегидрирования, а также с перераспределением кислорода в пользу реакций образования оксидов углерода.

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

III.2. Влияние времени пребывания реагентов в реакторе

В работе¹¹ также исследовано влияние на состав образующихся продуктов времени пребывания реакционной смеси в реакторе. До момента полного расходования кислорода концентрации всех продуктов реакции монотонно увеличиваются со временем (рис. 10). Этилен и вода являются первичными продуктами превращения этана, их концентрации почти совпадают до полного израсходования кислорода, что соответствует брутто-реакции (1). При температуре 700°C при малых временах реакции в значительных количествах образуется водород вследствие высокой скорости термического дегидрирования. Остальные продукты образуются с некоторой временной задержкой, вероятно, в результате вторичных реакций окисления этилена. Вследствие этого рост концентрации этилена начинает отставать от роста концентрации воды, что подтверждают результаты кинетического моделирования, вполне адекватно описывающие экспериментальные результаты (см. рис. 10,b). Однако 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 протяженный характер, и

сохраняется упомянутая выше остаточная концентрация кислорода.

После полного превращения кислорода процесс практически останавливался; концентрация образовавшихся продуктов в наблюдаемом интервале времени изменялась незначительно, несмотря на наличие еще достаточно большого количества этана. Это указывает на низкую скорость его пиролиза в отсутствие кислорода в исследуемом диапазоне температур. Наблюдался лишь незначительный рост концентрации водорода и этилена при соответствующем снижении концентрации этана.

Постоянство концентрации паров воды после израсходования кислорода указывает на отсутствие заметного вклада газофазной паровой конверсии этана в условиях эксперимента.¹¹ Это соответствует данным работы²⁷, согласно которым, при температурах до 900°C, когда протекает активный газофазный пиролиз этана и его более тяжелых гомологов, в отсутствие катализатора конверсия водяного пара крайне низка — не превышает 5%.

III.3. Влияние начальной концентрации кислорода

Начальная концентрация кислорода (отношение $[O_2]_0 : [C_2H_6]_0$) является важным параметром, влияющим не только на скорость окисления этана, но и на распределение продуктов. При прочих равных условиях (концентрации этана, времени реакции и температуре) с увеличением начальной концентрации кислорода повышается селективность образования кислородсодержащих продуктов (CO и воды) и монотонно снижается селективность образования этилена, а также суммы углеводородов и водорода (рис. 11).

Несмотря на то что с увеличением конверсии этана селективность образования этилена снижалась, его выход при конверсии этана < 50% практически не зависел от концентрации кислорода в экспериментально исследованной¹¹ области отношений $[O_2]_0 : [C_2H_6]_0$ (рис. 12). При этом, как показало кинетическое моделирование, при конверсии этана до 40% с увеличением концентрации кислорода от 1 до 2.5% селективность образования этилена даже возрастала, что может быть связано с увеличением скорости реакций дегидрирования в присутствии O₂.

Чтобы оценить влияние вторичных процессов на окислительную конверсию этана, были проведены¹¹ эксперименты при разных начальных концентрациях этана, но постоянном отношении $[O_2]_0 : [C_2H_6]_0 = 0.5$. Оказалось, что с увеличением

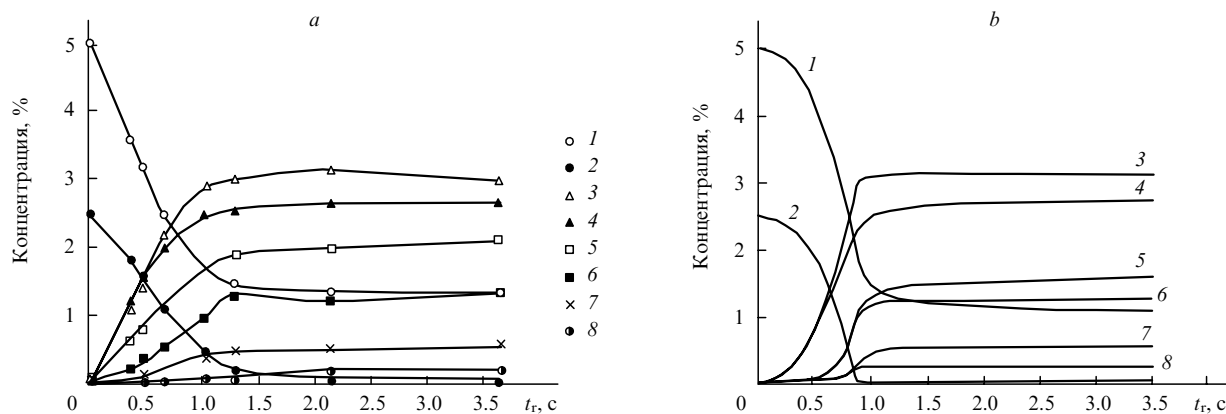


Рис. 10. Экспериментальные (a) и расчетные (b) зависимости концентрации реагентов и продуктов окисления этана от времени пребывания реакционной смеси в реакторе.¹¹
 $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $T = 700^\circ\text{C}$. 1 — C₂H₆, 2 — O₂, 3 — H₂O (H₂O + H₂O₂ на рис. b), 4 — C₂H₄, 5 — H₂, 6 — CO, 7 — CH₄, 8 — CO₂.

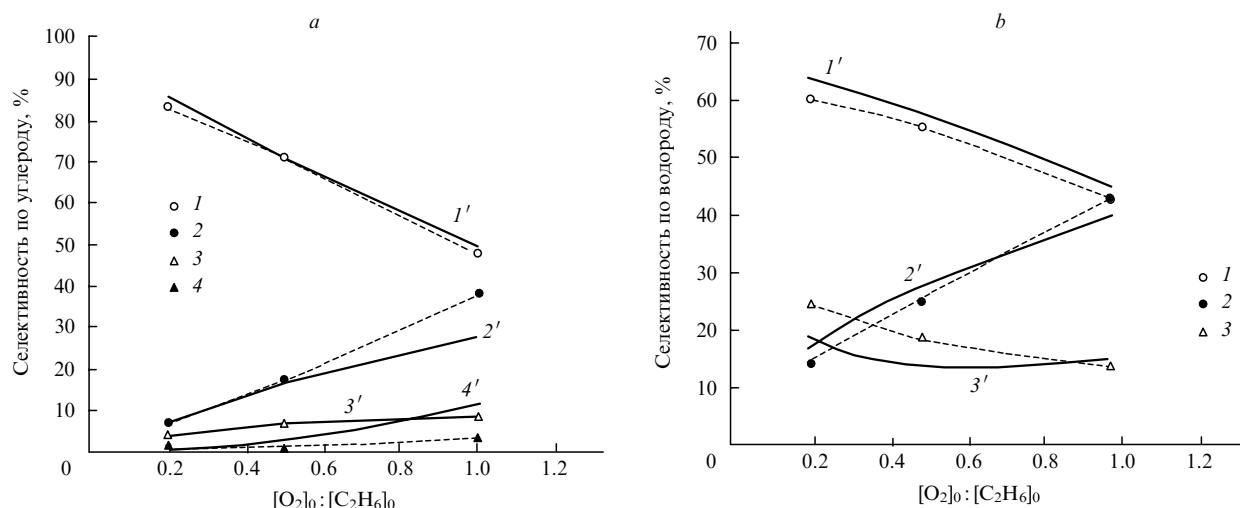


Рис. 11. Концентрационные зависимости селективности образования продуктов окискрекинга этана по углероду (a) и водороду (b).¹¹ $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $T = 700^\circ C$, $t_r = 2$ с. Точки и пунктирные линии — эксперимент, сплошные линии — моделирование. a: 1, 1' — C_2H_4 ; 2, 2' — CO; 3, 3' — CH_4 ; 4, 4' — CO_2 ; b: 1, 1' — C_xH_y ; 2, 2' — H_2O ; 3, 3' — H_2 .

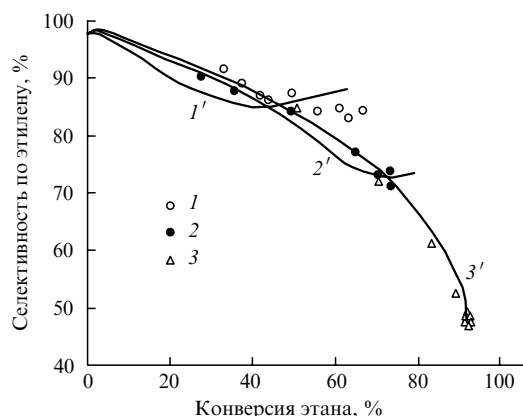


Рис. 12. Зависимости селективности образования этилена от конверсии этана.¹¹ $[C_2H_6]_0 = 5\%$, $T = 700^\circ C$, $t_r = 0.3\text{--}3.9$ с. Точки — эксперимент, сплошные линии — моделирование. $[O_2]_0, \%$: 1, 1' — 1; 2, 2' — 2.5; 3, 3' — 5.

концентрации этана с 2 до 10% температура начала быстрой реакции (температура воспламенения) и температура, при которой достигается полная конверсия кислорода, снижаются на $\sim 75^\circ C$. Это вполне соответствует представлениям о влиянии концентрации углеводорода на температуру его воспламенения. Моделирование качественно подтверждает экспериментальные результаты, однако в расчетах влияние концентрации этана на температуру начала процесса выражено слабее, чем в экспериментах. Следует отметить, что начальная концентрация этана практически не влияла на распределение продуктов.

Близкие результаты были получены в работе²⁸, в которой время реакции составляло 2.4 с, начальная концентрация этана в гелии $[C_2H_6]_0 = 6\%$, а отношение $[O_2]_0:[C_2H_6]_0$ варьировали от 0.2 до 1. Температура, при которой изучали окислительное дегидрирование этана в этой работе, была несколько ниже, чем в работе¹¹, и изменялась в более узком интервале ($575\text{--}650^\circ C$), а реактор был частично заполнен кусочками кварца, однако в целом полученные результаты вполне сопоставимы. Заметная конверсия, близкая для обоих

реагентов, начиналась при температуре $> 575^\circ C$; при отношении $[O_2]_0:[C_2H_6]_0 = 1$ и максимальной температуре эксперимента $650^\circ C$ конверсия этана и кислорода достигала 80 и 90% соответственно. В работе¹¹ такая же конверсия этана наблюдалась при температуре на $\sim 25^\circ C$ выше; авторы объяснили это небольшими различиями в условиях эксперимента. Основными углеродсодержащими продуктами в исследовании²⁸ были этилен и оксиды углерода (главным образом CO), выход которых при $650^\circ C$ составлял соответственно 56 и 20%. Это хорошо согласуется со значением выхода этилена, наблюдавшимся в работе¹¹ при близкой конверсии этана и таком же начальном соотношении реагентов.

III.4. Влияние газовой среды

Важным фактором, влияющим на окискрекинг этана, является состав газовой среды, в которой протекает процесс. Температурные зависимости конверсии кислорода при окислительном крекинге этана в различных газовых средах представлены на рис. 13. При использовании вместо азота гелия, имеющего более высокую теплопроводность, повышается температура начала реакции. Азот обладает более высокой молярной теплоемкостью и более эффективен по сравнению с гелием в качестве «третьего тела» в реакциях рекомбинации радикалов. Благодаря этому в среде азота в большей степени, чем в среде гелия, сужаются концентрационные пределы воспламенения близких к стехиометрическому составу метан-воздушных смесей.²⁹ Однако при парциальном окислении этана в условиях, близких к изотермическим, гелий более эффективно замедляет инициирование разветвленно-цепного процесса по сравнению с азотом. Можно предположить, что это связано с более высокой теплопроводностью гелия, обеспечивающей более быстрый отвод тепла и снижение температуры газа, хотя в работе¹² процесс проводили в изотермических условиях в нагрываемом и хорошо изолированном реакторе небольшого диаметра.

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 воспламенения алканов $C_1\text{--}C_5$ в ударных трубах показало следующее:³⁰ задержка воспламенения метана почти на

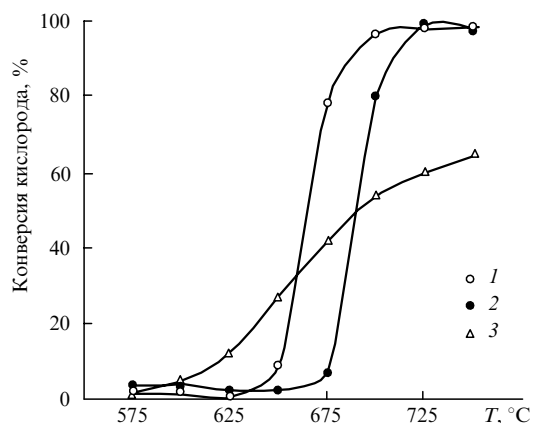


Рис. 13. Температурные зависимости конверсии кислорода в среде N_2 (1), He (2) и CH_4 (3).¹²
 $[C_2H_6]_0 \approx 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 2$ с.

порядок превышает задержку воспламенения алканов C_2-C_5 , что связано с более низкой реакционной способностью метана по сравнению даже с этаном. При временах реакции порядка секунды заметный пиролиз метана начинается только при температурах $> 1000^\circ C$.^{31, 32} Но в условиях радикально-цепного превращения этана метан нельзя рассматривать как инертный газ, и поэтому его влияние на процесс сложнее интерпретировать.

В присутствии метана характер температурной зависимости конверсии кислорода кардинально изменяется (см. рис. 13). При температурах $< 650^\circ C$ в среде метана конверсия кислорода увеличивается, что формально можно рассматривать как промотирование метаном окисления этана. Можно предположить, что это — следствие образования метилпероксидных радикалов, которые обеспечивают высокую эффективность разветвления цепей при низкотемпературном окислении метана.^{3, 9, 26} Выше $650^\circ C$ конверсия кислорода становится меньше, чем в среде азота и гелия. Это может быть связано как с более высокой эффективностью метана в качестве «третьего тела» в реакциях рекомбинации радикалов, так и с вовлечением метана в радикальный процесс в качестве реагента, который снижает скорость разветвления цепей и концентрацию высокоактивных радикалов.

В отличие от гелия и азота метан является многоатомным газом с более высокой теплоемкостью, поэтому он более эффективен в качестве «третьего тела» в реакциях рекомбинации радикалов. Это может приводить к увеличению скорости квадратичного обрыва цепей и уменьшению скорости радикального процесса.³ Кроме того, вследствие неизбежного вовлечения метана в радикальный процесс в качестве реагента может снизиться скорость разветвления цепей. Высокая концентрация метана приводит к его эффективной конкуренции с кислородом за взаимодействие с атомами водорода, образующимися главным образом при распаде радикалов C_2H_5 :

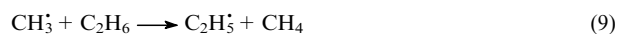


Реакция (6) является наиболее важной реакцией разветвления цепей при горении углеводородов при температурах $> 1200^\circ C$,³ но в исследуемой области температур ($575-750^\circ C$) она наряду с распадом пероксида водорода также вносит свой вклад в ускорение процесса. Согласно кинетическим данным,²⁰ при $723^\circ C$ константа скорости реак-

ции (7) больше константы скорости реакции (6) в $\sim 2-6$ раз. Можно предположить, что высокоактивные радикалы OH и O , образующиеся при распаде H_2O_2 и в реакции (6), быстро реагируют с метаном, концентрация которого значительно превышает концентрацию этана и этилена



Это приводит к увеличению содержания метильных радикалов в системе, основной маршрут расходования которых в данных условиях при температурах $> 600^\circ C$ — взаимодействие с этаном (или этиленом) и взаимная рекомбинация⁸



Таким образом, избыток метана в системе, способствующий образованию метильных радикалов, может приводить к уменьшению скорости разветвления цепей вследствие конкуренции радикалов CH_3 и кислорода при взаимодействии с атомами водорода, а также этаном и этиленом. Обусловленное этим снижение концентрации высокоактивных радикалов H , OH , O должно приводить к уменьшению скорости окисления этана в среде метана.

Следует отметить, что температурная граница перехода от промотирующего к ингибирующему действию метана ($\sim 650^\circ C$) практически соответствует температуре, выше которой становится пренебрежимо низкой концентрация метилпероксидных радикалов, обеспечивающих разветвление цепей при низкотемпературном окислении метана.^{3, 26} В то же время ускоряющее действие метана на окислительный крекинг этана при низких температурах было качественно подтверждено в работе¹² результатами кинетического моделирования с использованием детальной модели окисления этих углеводородов. Сильное влияние метана на выход продуктов окисления этилена (процесса, который играет заметную роль при окислительном крекинге этана) в условиях, очень близких к условиям экспериментов^{11, 12}, наблюдали в исследовании³³. 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, практически всегда имеющее место в условиях их совместного окислительного превращения при конверсии реальных газов.

Поскольку при окислении этана в избытке метана изменение концентрации реагентов с повышением температуры происходит менее резко (см. рис. 13), появляется возможность оценить эффективную энергию активации (E_a) этого процесса. В работе¹² в приближении первого порядка реакции по кислороду получено значение $E_a \approx 35$ ккал·моль⁻¹, которое вполне соответствует эффективной энергии активации высокотемпературного окисления алканов C_2+ (~ 30 ккал·моль⁻¹).³⁴

Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов окислительного крекинга этана в избытке метана (рис. 14) подтверждают отсутствие резкого ускорения процесса в области до $750^\circ C$. При этом состав продуктов, образующихся в присутствии метана, не отличается от того, который наблюдался в экспериментах¹¹ при разбавлении азотом и гелием. Как видно из рис. 14, при $625^\circ C$ происходит преимущественно окислительное дегидрирование этана, основными продуктами которого являются этилен и вода. С повышением температуры возрастает вклад реакций глубокого окисления и термического дегидрирования, приводящих к образованию CO и водорода, концентрация которого при температурах $> 700^\circ C$ превосходит концентрацию эти-

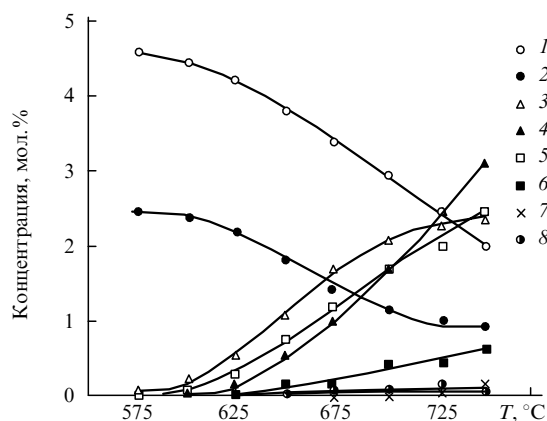


Рис. 14. Температурные зависимости концентрации реагентов и основных продуктов окислительного крекинга этана в среде метана.¹²

$[C_2H_6]_0 = 4.6\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 2$ с.

1 — C_2H_6 , 2 — O_2 , 3 — H_2O , 4 — H_2 , 5 — C_2H_4 , 6 — CO , 7 — C_3H_6 , 8 — CO_2 .

лена. Как и в случае разбавления реагентов азотом и гелием, наиболее вероятно протекание процессов с образованием метана, характерных для крекинга. Но количественно оценить выход метана при его большой концентрации сложно, так как в ходе реакции он одновременно образуется и расходуется. Об этом свидетельствует отмеченное в работе¹² более высокое содержание углерода в продуктах, 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 больше. Кроме того, в среде метана выход пропилена выше, чем при проведении процесса в среде инертных разбавителей, что может быть результатом взаимодействия метильных радикалов с этиленом.

При окислении этана в избытке метана зависимость конверсии кислорода от времени пребывания в реакторе (рис. 15) заметно отличалась от аналогичных зависимостей, которые наблюдались в среде азота или гелия. Прежде всего необходимо отметить отсутствие самовоспламенения смеси. При 700°C скорость превращения кислорода в среде метана практически постоянна и существенно ниже, чем в среде азота или гелия, что скорее всего свидетельствует о том, что в данных условиях реакция протекает вне пределов разветвленного цепного воспламенения или о квазистационарном

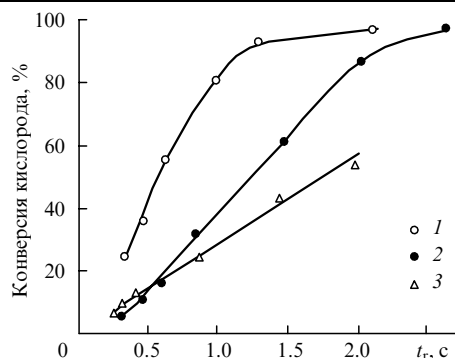


Рис. 15. Зависимости конверсии кислорода при окислительном крекинге этана от времени пребывания в реакторе в среде N_2 (1), He (2) и CH_4 (3).¹²

$[C_2H_6]_0 \approx 5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $T = 700^\circ\text{C}$.

характере разветвленно-цепного процесса.^{11,12} Концентрации реагентов и продуктов в течение почти всего процесса изменяются линейно со временем, и $\Delta[C_2H_6] \approx \Delta[O_2]$.³⁵

IV. Селективный окислительный крекинг углеводородов C_3-C_5

Закономерности окислительного крекинга алканов, более тяжелых, чем этан, при атмосферном давлении в основных чертах схожи с закономерностями окислительного крекинга этана.³⁵ С увеличением начальной концентрации кислорода монотонно повышается конверсия всех алканов C_3-C_5 , что показано на рис. 16 на примере n -бутана.

Влияние кислорода на конверсию легких алканов сильно зависит от температуры процесса. Особенно сильно концентрация кислорода влияет на конверсию алканов в диапазоне температур от 600 до 700°C . Гораздо слабее это влияние при более низких температурах, когда преобладает каталитическое окисление, а также при более высоких температурах, при которых заметный вклад вносят уже процессы термического крекинга. Представленные на рис. 17 данные показывают температурную зависимость конверсии n -бутана в присутствии кислорода при фиксированном времени реакции, достаточном для полной конверсии кислорода и достижения практически стабильной концентрации основных продуктов реакции (см. рис. 10).

Концентрация кислорода (отношение $[C_nH_{2n+2}]_0 : [O_2]_0$) также имеет большое значение. Наиболее эффективно конверсия алканов повышается при низких концентрациях

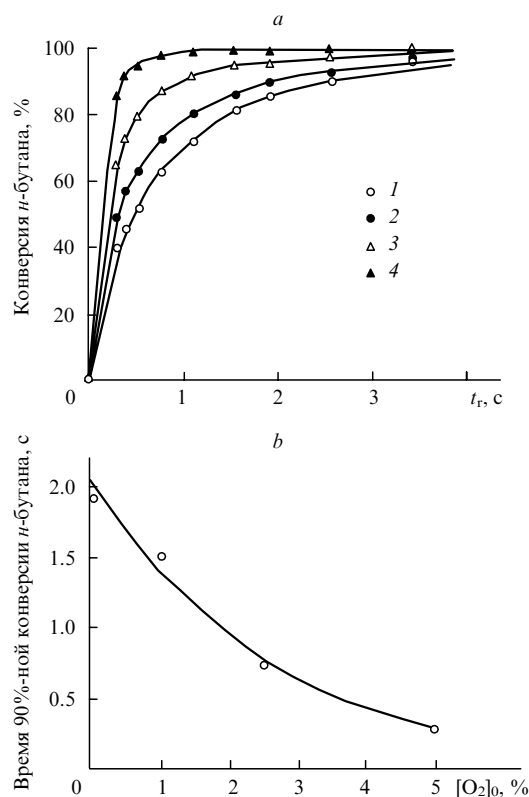


Рис. 16. Зависимости конверсии n -бутана от времени пребывания в реакторе при различной начальной концентрации кислорода (a) и зависимости времени 90%-ной конверсии n -бутана от начальной концентрации кислорода (b).³⁵ $[n-C_4H_{10}]_0 = 5\%$, остальное N_2 , $T = 750^\circ\text{C}$; a: $[O_2]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5% (4)

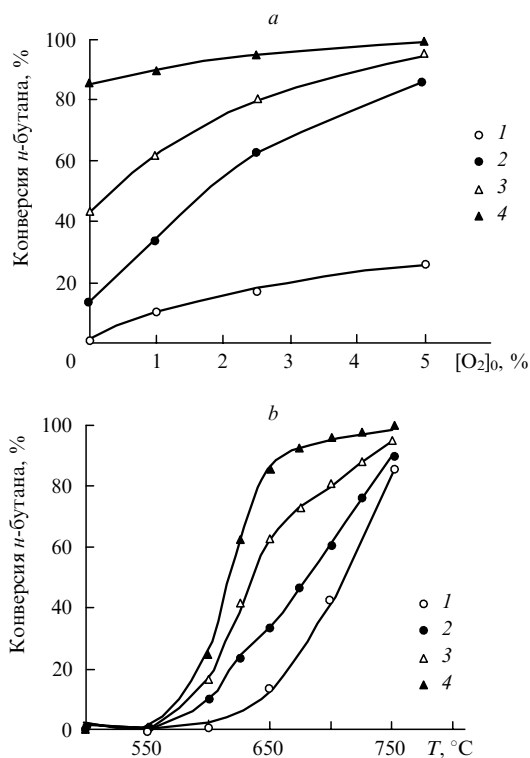


Рис. 17. Зависимости конверсии *n*-бутана от начальной концентрации кислорода при различной температуре процесса (а) и от температуры при различной начальной концентрации кислорода.³⁵
 $[n-C_4H_{10}]_0 = 5\%$, остальное N_2 , $t_r = 2$ с.
 а: $T = 600$ (1), 650 (2), 700 (3), 750°C (4); $[O_2]_0 = 0$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5% (4).

кислорода, когда $[C_nH_{2n+2}]_0 : [O_2]_0 > 2$ (см. рис. 17, б). С увеличением концентрации кислорода его относительный promoting эффект снижается.

Естественно, более тяжелые алканы дают более разнообразный набор продуктов окисления. При высокотемпературном окислении *n*-бутана, помимо алкенов $C_3 - C_4$, наблюдалось образование бутадиена и ацетилена, которые, наряду с C_3H_4 , могут в определенной степени рассматриваться как предшественники образования сажи.³⁶ Эксперименты показали,³⁵ что с повышением концентрации кислорода снижается выход бутадиена и до некоторой степени ацетилена. Таким образом, можно сделать вывод, что кислород ингибирует процессы, в результате которых появляются тяжелые продукты конденсации, приводящие к образованию смолы и сажи.

При относительно низкой температуре (600°C) увеличение концентрации кислорода с 1 до 10% слабо влияет на селективность образования по углероду основных продуктов окислительного крекинга *n*-пентана (за исключением некоторого снижения образования C_3H_6 , C_2H_6 и CH_4 в пользу CO). При этом селективность для этилена (~30%) в этом диапазоне концентраций кислорода оставалась практически постоянной. Но при более высокой температуре (750°C) она линейно уменьшилась с ~47 до ~39% при повышении концентрации кислорода, что сопровождалось линейным ростом селективности образования CO с ~3 до 35%. Это свидетельствует об увеличении вклада вторичных процессов глубокого окисления реагентов и продуктов. При концентрации кислорода < 5% возрастал дисбаланс по углероду, видимо, вследствие увеличения образования недетектируе-

мых тяжелых продуктов. При окислении пентан-кислородных смесей, разбавленных азотом, с концентрацией кислорода > 5% ($[C_5H_{12}]_0 : [O_2]_0 \leq 1$) была обнаружена область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции в диапазоне от 350 до 500°C. При более низких концентрациях кислорода ($[C_5H_{12}]_0 : [O_2]_0 \geq 1$) наблюдался только переход к самовоспламенению при ~500°C.

Результаты работы³⁵ хорошо согласуются с данными исследования³⁷ по окислительному крекингу пропана, проведенному в очень близких условиях ($P \approx 1$ атм, $T = 530 - 820^\circ C$, $t_r = 2$ с) в проточном двухсекционном реакторе (рис. 18). Отмечено сильное увеличение конверсии пропана с повышением концентрации кислорода. Образовавшиеся продукты были практически идентичны наблюдавшимся в работе³⁵, причем не только по составу, но и (почти) по количеству, несмотря на более высокое значение отношения $[C_3H_8]_0 : [O_2]_0$. Правда, при низких температурах наблюдали образование небольшого количества оксигенов (метанола и ацетальдегида), однако их концентрации быстро уменьшались с увеличением температуры (см. рис. 18).

В работах^{35, 37} значительное повышение температуры приводило к снижению концентрации образующегося пропилена при сохранении и даже некотором увеличении концентрации этилена (см. рис. 18), т.е. для повышения выхода пропилена желательны менее жесткие условия. Увеличение исходной концентрации кислорода в достаточно широких пределах (но не превышающих исходную концентрацию пропана) слабо влияет на относительные выходы (в расчете на конвертированный пропан) пропилена и этилена и, соответственно, на их соотношение. Это позволяет при достаточно глубокой конверсии пропана получать высокий относительный выход алкенов, достигающий почти 90 моль на 100 моль превращенного пропана. Однако с увеличением начальной концентрации кислорода в продуктах конверсии быстро растет содержание оксидов углерода, что снижает селективность образования алкенов и диктует необходимость тщательной оптимизации этого параметра.

В обеих работах отмечено заметное влияние метана на окислительный крекинг пропана и состав образующихся продуктов, что, как было показано выше при анализе оксикрекинга этана, может быть связано с увеличением концентрации метильных радикалов при вовлечении метана в сво-

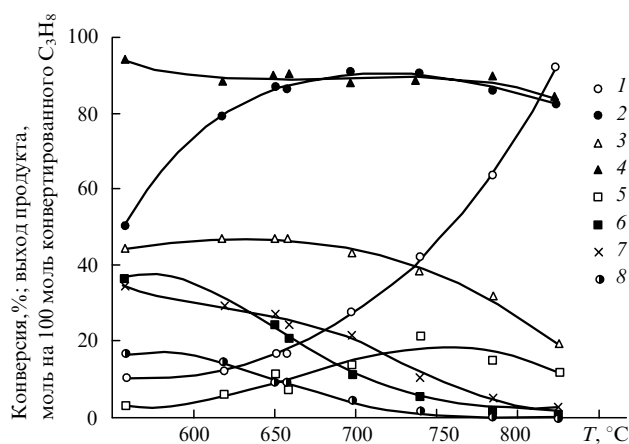
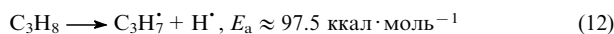
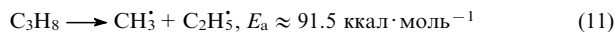
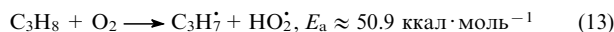


Рис. 18. Температурные зависимости конверсии пропана (1) и кислорода (2) и выхода продуктов (3–8).³⁷
 Продукты: 3 — C_3H_6 , 4 — $C_2H_4 + C_3H_6$, 5 — CO, 6 — CO_2 , 7 — CH_3CHO ($\times 100$), 8 — CH_3OH ($\times 10$); $P = 650$ торр; $[C_3H_8]_0 : [O_2]_0 = 8 : 1$, $t_r = 2$ с.

бодно-радикальный процесс окисления пропана и последующими реакциями с их участием. Наблюдаемое увеличение конверсии пропана в присутствии кислорода, очевидно, связано с появлением энергетически более выгодной по сравнению с протекающими при пиролизе реакциями термического разрыва связей C—C и C—H



стадии зарождения цепей по реакции окислительного дегидрирования с отрывом атома водорода молекулярным кислородом



Кроме того, как показано в работе³⁵, в присутствии кислорода при определенных условиях процесс протекает по разветвленно-цепному механизму, что резко увеличивает концентрацию носителей цепей (активных радикалов) и, соответственно, конверсию пропана. Полученные результаты подтвердили существенное различие механизмов гомогенного и гетерогенного окислительного крекинга алканов.^{12,17} Следует отметить различный характер температурных зависимостей конверсии углеводорода и кислорода, наблюдавшийся также в работах^{11,12,35}, особенно при низких температурах, когда гетерогенные процессы вносят заметный вклад в превращения реагентов.

Показано,³⁵ что с увеличением числа атомов углерода в молекуле алкана монотонно снижается температура его быстрой газовой конверсии (предел самовоспламенения). По температуре перехода в область быстрой газовой конверсии можно разбить легкие алканы на три основные группы: метан, этан–бутан, пентан и более тяжелые алканы (рис. 19). Как упоминалось выше, для газовой конверсии метана в этих условиях требуется температура $> 1000^\circ\text{C}$.^{31,32} Поэтому возможно селективное газозное окисление алканов C_3+ в сложных газовых смесях, таких как природные и попутные газы, без существенного вовлечения в процесс окисления самого метана.^{3,5,17}

Такая возможность была реализована в новой технологии подготовки сырых природных и попутных газов для их использования в энергетике.^{3,5,35}

V. Влияние давления на окислительный крекинг алканов

Одним из основных параметров, влияющих на протекание окислительного крекинга, наряду с температурой и временем реакции, является давление. Влияние давления подробно рассмотрено в работе³⁸, в которой исследовали окислительный крекинг алканов C_2 – C_4 в проточном кварцевом реакторе в диапазоне давлений 1–5 атм и температур 300–750°C. Полученные температурные зависимости конверсии реагентов при окислительном крекинге этана при различных давлениях представлены на рис. 20.

При атмосферном давлении процесс протекает с заметной скоростью только при температурах $> 625^\circ\text{C}$, причем начало реакции сопровождается резким увеличением конверсии обоих реагентов вплоть до полной конверсии кислорода и высокой конверсии этана. Выше при рассмотрении окислительного крекинга этана было отмечено, что переход от едва заметной реакции к почти полному превращению кислорода в небольшом ($< 50^\circ\text{C}$) температурном интервале характерен для разветвленно-цепных процессов окисления. При температурах выше температуры достижения полного превращения кислорода конверсия этана продолжает увеличиваться при всех давлениях, в том числе и при атмосферном, но скорость ее роста с повышением температуры резко замедляется (см. рис. 5). Увеличение конверсии интерпретируется как следствие растущего вклада реакций бескислородного термического крекинга и дегидрирования этана,¹¹ имеющих более высокую энергию активации, чем и обусловлено уменьшение с температурой ускоряющего воздействия кислорода на конверсию этана.

Повышение давления приводит к заметному снижению температуры начала быстрой конверсии реагентов и, соответственно, температуры их полного превращения (см. рис. 20). С увеличением давления от 1 до 2 атм температура начала реакции снижается на 50°C . Однако уже при переходе от 3 к 4 атм температура начала реакции снижается менее чем на 20°C (рис. 21). При последующем увеличении давления в 10 раз (до 50 атм) температура парциального окисления этана снижается всего на 100°C .³⁹ Стоит отметить, что практически полное превращение кислорода сопровождается лишь частичной конверсией этана, значение которой уменьшается с увеличением начального давления в системе (см. рис. 20).

Выше было отмечено, что этан и метан по химическим свойствам сильно отличаются от более тяжелых алканов, содержащих группы CH_2 со слабыми связями C—C и C—H. Присутствием таких групп в молекулах и радикалах алканов

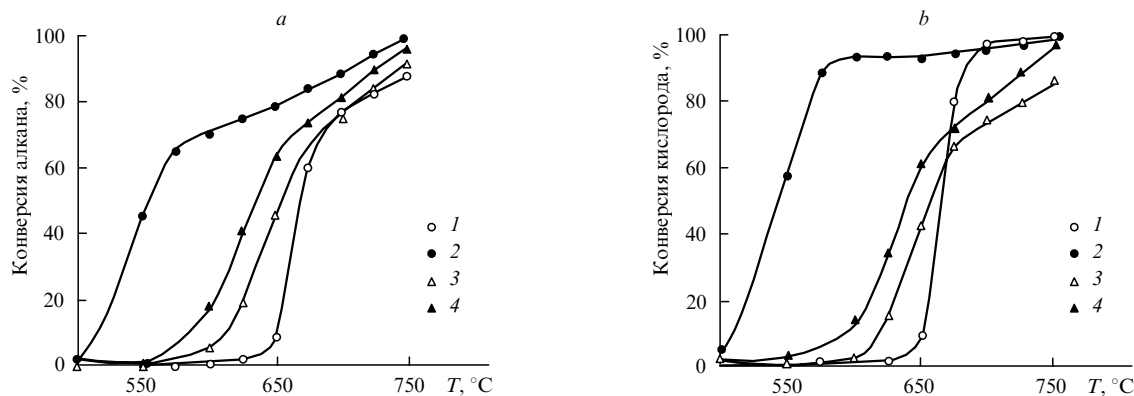


Рис. 19. Температурные зависимости окислительной конверсии алканов C_2 – C_5 (a) и кислорода (b).³⁵
[$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$]₀ = 5%, [O_2]₀ = 2.5%, остальное N_2 , t_r = 2 с; 1 — C_2H_6 , 2 — $\text{n-C}_3\text{H}_8$, 3 — C_3H_8 , 4 — $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$.

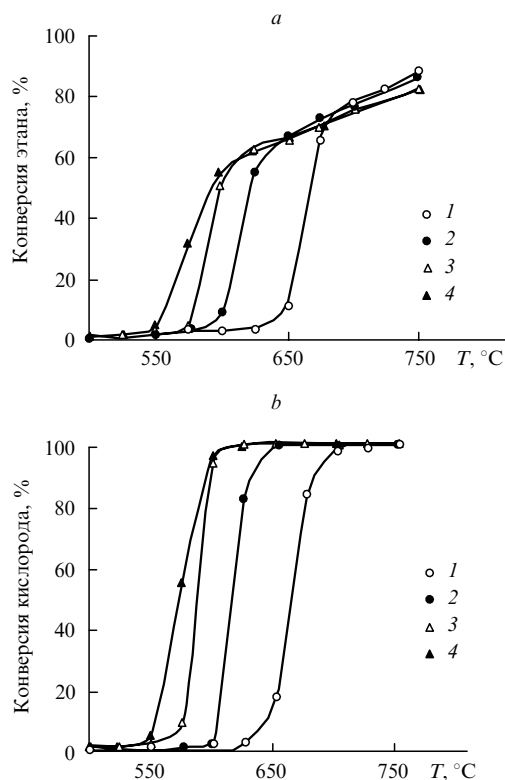


Рис. 20. Температурные зависимости конверсии этана (а) и кислорода (б) при давлениях 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 атм (4).³⁸
 $[C_2H_6]_0 = 4.5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, остальное N_2 , $t_r = 2$ с.

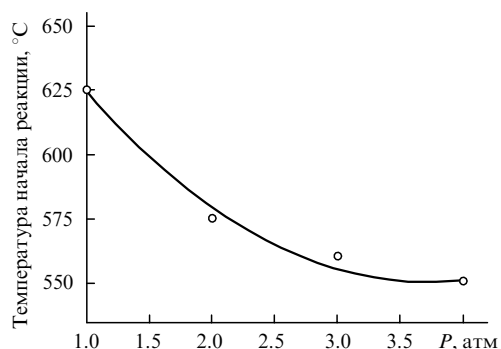


Рис. 21. Зависимость температуры начала окискрекинга этана от начального давления в реакторе.³⁸
 $[C_2H_6]_0 = 4.5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 2$ с.

C_{3+} обусловлены различия механизмов окислительного крекинга этана и более тяжелых углеводородов.

Температурные зависимости конверсии реагентов при окислительном крекинге *n*-бутана при давлениях 1 и 3 атм представлены на рис. 22. Как и при окискрекинге этана, увеличение давления приводит к снижению температуры процесса на 100°C. Однако, в отличие от этана, при окислении которого в исследуемой области температур и атмосферном давлении быстро достигалась практически полная конверсия кислорода, в случае бутана при температурах $> 675^\circ C$, когда уже с заметной скоростью протекает его термический пиролиз,⁴⁰ рост конверсии кислорода и *n*-бутана замедляется. Это может быть связано с уменьшением вклада каналов расхода кислорода и, соответственно, замедлением его конверсии. При окислительном крекинге алканов C_{3+} при

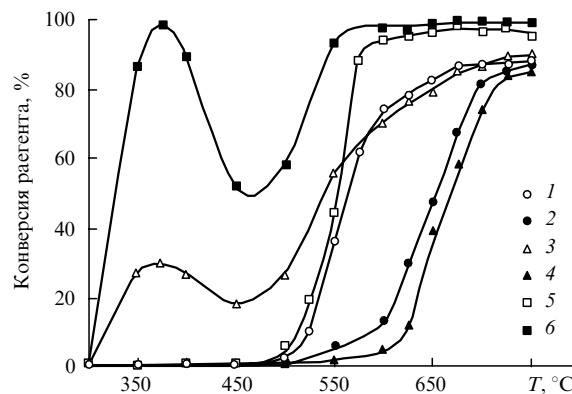


Рис. 22. Температурные зависимости конверсии *n*-бутана (1–3) и кислорода (4–6) при давлениях 1 (2, 4), 3 (1, 5) и 5 атм (3, 6) (по данным работы³⁸).
 $[C_4H_{10}]_0 = 4.5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 2$ с.

атмосферном давлении конверсия углеводорода в области температур 500–700°C выше конверсии кислорода. Это объясняется вкладом процессов термического крекинга — основных стадий образования алкенов и алканов с меньшим числом атомов углерода. Кислород же расходуется главным образом в процессах парциального и полного окисления с образованием преимущественно воды, CO и CO₂. Однако при повышении давления до 3 атм заметно увеличивается предельная конверсия кислорода, в то время как предельная конверсия бутана практически не изменяется (см. рис. 22).

Особый интерес представляет наличие обнаруженной в работе³⁸ области отрицательного температурного коэффициента скорости окискрекинга бутана при давлении 5 атм. Отмечено,⁴¹ что с повышением давления увеличивается температура, при которой происходит переход от «низкотемпературной» кинетики к процессам, протекающим по «высокотемпературному» механизму. Кинетический анализ показал,³⁸ что с повышением давления при температурах $> 550^\circ C$ возрастает вклад маршрутов с участием пероксидного радикала HO₂•. При атмосферном давлении бутильный радикал подвергается термическому распаду по реакции



с образованием атома водорода, который, в свою очередь, взаимодействуя с кислородом приводит к генерированию радикалов HO• и O••

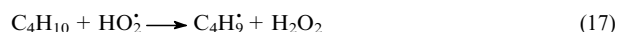


Такая стадия является основным маршрутом разветвления цепи в данном температурном диапазоне при атмосферном давлении.

С повышением давления до 5 атм возрастает вклад взаимодействия бутильного радикала с кислородом с образованием пероксидного радикала



Увеличение концентрации последнего приводит к появлению пероксида водорода по реакции



распад которого



(M — некоторая молекула) дает дополнительный маршрут разветвления цепи.

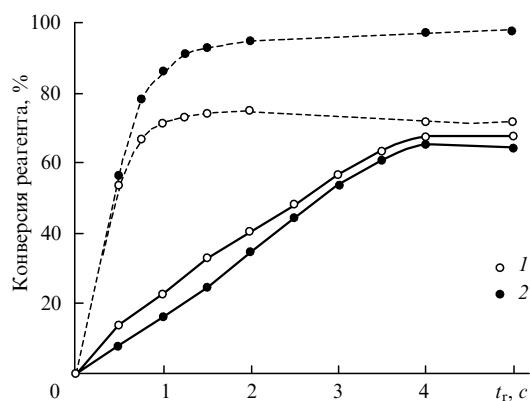


Рис. 23. Зависимости конверсии пропана (1) и кислорода (2) при $P = 1$ (сплошные линии) и 2 атм (штриховые линии) при окислительном крекинге пропана.³⁸ $[C_3H_8]_0 = 4.5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $T = 650^\circ C$.

Результаты, полученные в работах^{13,38}, согласуются между собой. Стоит особо отметить хорошее согласие данных проведенного в исследовании³⁸ кинетического анализа конверсии реагентов при окислительном крекинге бутана в области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции при повышенном давлении и экспериментально полученных результатов. Таким образом, повышение давления позволяет проводить окислительный крекинг тяжелых компонентов попутных нефтяных газов в более мягких температурных условиях с достижением практически полной конверсии кислорода. Однако переход в область давлений > 5 атм нецелесообразен, так как при этом уже не происходит существенного изменения температуры процесса, но требуется более сложное и металлоемкое оборудование.

Зависимости конверсии реагентов от времени реакции при окислительном крекинге пропана при давлениях 1 и 2 атм представлены на рис. 23. При атмосферном давлении конверсия реагентов с увеличением времени реакции возрастает практически линейно вплоть до достижения предельного значения конверсии пропана, после чего практически не изменяется, хотя остаточная концентрация пропана еще достаточно велика. Это может свидетельствовать о низкой

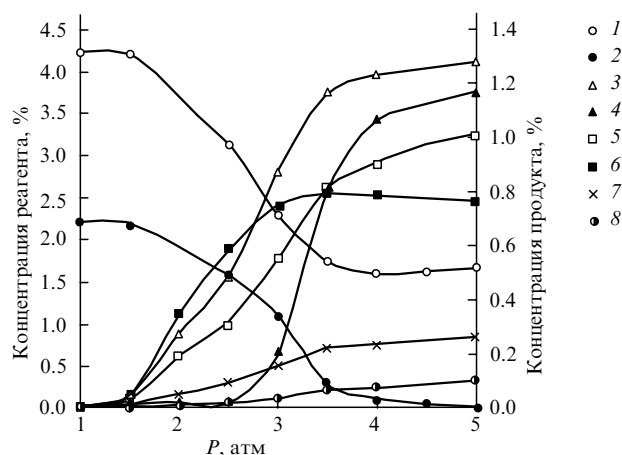


Рис. 24. Зависимости концентрации реагентов (1, 2) и продуктов (3–8) окислительного крекинга пропана от давления.³⁸ 1 — C_3H_8 , 2 — O_2 , 3 — C_2H_4 , 4 — CO , 5 — CH_4 , 6 — C_3H_6 , 7 — H_2 , 8 — CO_2 . $[C_3H_8]_0 = 4.3\%$, $[O_2]_0 = 2.3\%$, $T = 575^\circ C$, $t_r = 2$ с.

скорости бескислородного термического пиролиза пропана в этих условиях. С увеличением давления всего до 2 атм сокращается время достижения предельной конверсии реагентов с 4 до 1.5 с.

Основными продуктами окислительного крекинга алканов $C_2 - C_4$ являются алкены — этилен, пропилен, бутилены, а также кислородсодержащие продукты парциального и глубокого окисления — вода, CO и CO_2 .

Зависимости концентраций реагентов и продуктов от давления при окислительном крекинге пропана представлены на рис. 24. Видно, что при атмосферном давлении процесс практически не протекает, но с повышением давления до 2 атм скорость процесса резко увеличивается, и концентрации реагентов снижаются. Содержание кислорода в указанных условиях ниже стехиометрического соотношения, и после достижения его полной конверсии при давлении 3.5 атм дальнейшее повышение давления не приводит к изменению концентрации пропана и продуктов конверсии. На основании результатов этих экспериментов можно

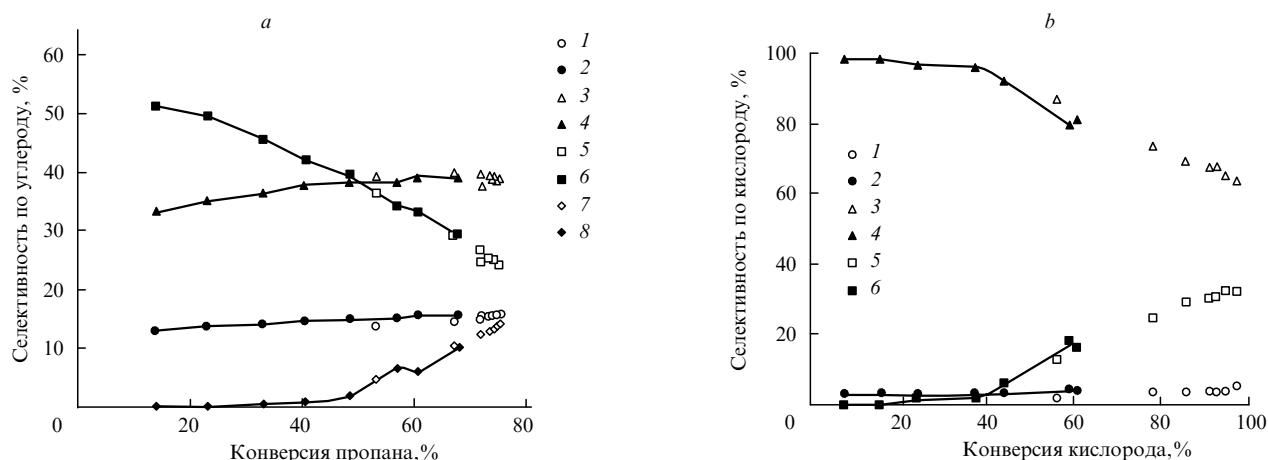


Рис. 25. Зависимости селективности образования углерод- (a) и кислородсодержащих (b) продуктов от конверсии реагентов при $P = 1$ (темные точки) и 2 атм (светлые точки).³⁸ a: 1, 2 — CH_4 ; 3, 4 — C_2H_4 ; 5, 6 — C_3H_6 ; 7, 8 — CO ; b: 1, 2 — CO_2 ; 3, 4 — H_2O ; 5, 6 — CO ; $T = 500 - 700^\circ C$, $[C_3H_8]_0 = 4.5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 0.5 - 4$ с.

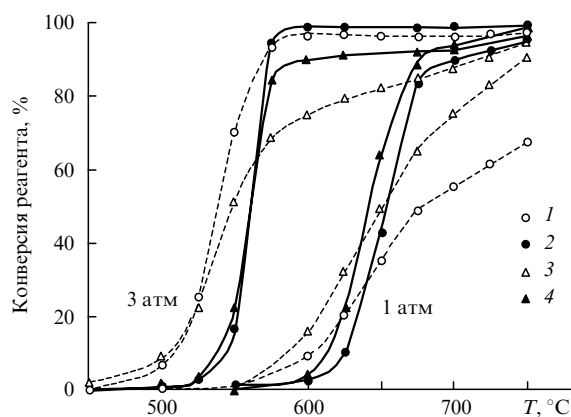


Рис. 26. Температурные зависимости конверсии реагентов при окислительном крекинге пропана в среде азота (сплошные линии) и метана (штриховые линии) при $P = 1$ и 3 атм.³⁸ В среде метана: 1 — O_2 , 3 — C_3H_8 ; в среде азота: 2 — O_2 , 4 — C_3H_8 ; $[C_3H_8]_0 = 5.0\%$, $[C_3H_8]_0 : [O_2]_0 = 1 : 1$, $t_r = 2$ с.

заклучить, что в данных условиях скорость окислительного крекинга возрастает с повышением давления, но на термические процессы оно слабо влияет. В области глубокой конверсии пропана селективность образования основных продуктов (этилена, пропилена, метана, CO и воды) с увеличением давления практически не изменяется (рис. 25), т.е., несмотря на то что повышение давление способствует увеличению конверсии алканов, его влияние на распределение углерода и кислорода между основными продуктами мало.

Отметим, что парциальное окисление легких n -алканов в среде метана представляет особый интерес, так как соответствует окислению реальных попутных газов. Температурные зависимости конверсии реагентов при окислительном крекинге пропана в среде азота и метана при давлениях 1 и 3 атм приведены на рис. 26. В работах^{12,35,42} показано, что в исследуемых условиях метан заметно ингибирует реакции окисления, но слабо влияет на процессы термического крекинга. Однако при окислительном крекинге легких алканов при давлениях > 3 атм эффект ингибирования окисления метана в области высоких температур уже не наблюдается.

Таким образом, на основе результатов, полученных в работе³⁸, можно сделать вывод, что наиболее благоприятный диапазон давлений для проведения селективного окислительного крекинга легких алканов C_2-C_4 составляет 2–4 атм, что практически соответствует давлению попутного газа, получаемого на первой ступени сепарации.

VI. Применение селективного окислительного крекинга гомологов метана, присутствующих в природных и попутных газах, в энергетике

В данном и последующих разделах рассмотрены перспективы практического использования селективного окислительного крекинга гомологов метана C_3+ — так называемых тяжелых компонентов природных и попутных газов. Одно из таких применений связано с подготовкой этих газов для использования в качестве энергетического топлива. Проблема в том, что сырые природные и особенно попутные нефтяные газы непригодны для прямого использования в современных энергоустановках, в частности на базе газопоршневых двигателей, из-за присутствия в них углеводородов C_3+ с низкими октановыми числами. Высокое содержание в газовой смеси углеводородов C_3+ приводит к появле-

нию стука (детонации) в двигателе и не позволяет достигать его номинальной мощности; кроме того, образуется нагар и ускоряется износ частей двигателя, а следовательно, снижается ресурс его работы. Показано,⁴³ что в присутствии уже 1% алканов C_3-C_5 значительно сокращается время задержки самовоспламенения метана (рис. 27). Это прямо указывает на соответствующее снижение детонационной стойкости такой газовой смеси.

О быстром сокращении задержки воспламенения по мере увеличения содержания пентана в метане свидетельствует тот факт, что при концентрации пентана в метане всего 0.5% задержка воспламенения стехиометрической метано-воздушной смеси сокращается в два–три раза, а добавка 10% пентана к метану приводит практически к такой же способности к воспламенению, как у самого пентана. По мере увеличения числа атомов углерода в молекуле добавленного алкана его влияние на задержку воспламенения метана возрастает, что приводит к монотонному сокращению задержки самовоспламенения (рис. 28). Однако влияние алканов C_5+ на задержку самовоспламенения метана достаточно близко. Поэтому при учете влияния таких алканов на задержку самовоспламенения можно брать их суммарную концентрацию и задержку самовоспламенения, примерно равную задержке самовоспламенения пентана. Тем более что в реальных газах концентрация алкана очень быстро убывает с ростом числа атомов углерода в его молекуле.

Задержка воспламенения, нелинейно зависящая от концентрации более тяжелого алкана, снижается в основном в диапазоне концентраций примеси от 0.5 до 1% (см. рис. 27).

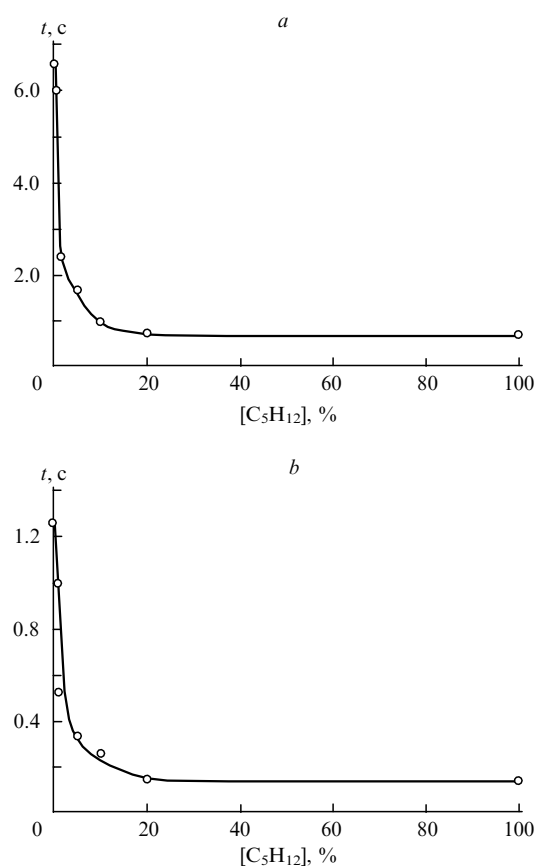


Рис. 27. Зависимости времени задержки воспламенения смеси метан–пентан–воздух (t) от концентрации пентана при $P_0 = 1$ атм, стехиометрическом соотношении топлива и окислителя и $T = 890$ (a), 990 К (b).⁴³

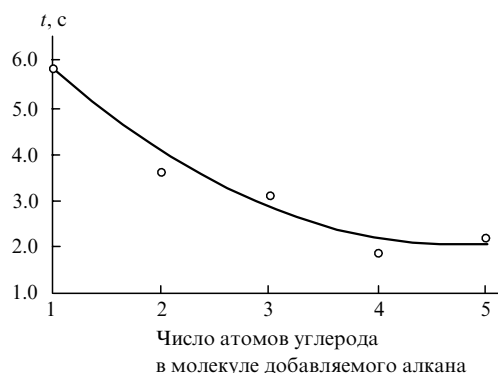


Рис. 28. Зависимость задержки самовоспламенения от числа атомов углерода в молекуле добавляемого алкана.⁴³ Концентрация алкана 5%, стехиометрическое соотношение топлива и окислителя, $P_0 = 1$ атм, $T = 890$ К.

Это позволяет принять данную концентрацию как приближенную оценку допустимого содержания тяжелых компонентов в газомоторном топливе газопоршневых двигателей, при котором их влияние на детонационную стойкость топлива достаточно мало и не приводит к существенной потере вырабатываемой мощности. При более высоких давлениях, характерных для газопоршневых двигателей, значения относительного уменьшения задержки воспламенения, вызванное наличием в смеси алканов, не сильно отличается от значений, определенных при атмосферном давлении. Таким образом, согласно экспериментальным данным работы⁴³, для обеспечения достаточно высокого октанового (метанового) числа газомоторного топлива суммарное содержание углеводородов C_{5+} в нем не должно превышать 0.5%.

Для обеспечения работы оборудования в нормальном режиме и достижения характеристик, заявленных производителями газопоршневых двигателей, к качеству топливного газа предъявляют определенные требования. Эти требования могут несколько различаться в зависимости от типа и конструкции двигателя; наиболее типичные среди них следующие:⁴⁴

- содержание метана — $> 70\%$;
- низшая теплотворная способность — $30–36$ МДж·м⁻³;
- плотность газа — $0.7–1.2$ кг·м⁻³.

Важнейшей характеристикой газового топлива является метановый индекс (MN),⁴⁵ характеризующий антидетонационные свойства по шкале, в которой для метана принято значение MN = 100, а для водорода MN = 0. Метановый индекс рассчитывают по различным программам (которые можно найти в Интернете),[§] он связан с октановым числом, определенным по моторному методу (MON), эмпирическим соотношением

$$MN = 1.624 \text{ MON} - 119.1 \quad (19)$$

Сырые «жирные» природные и попутные газы обычно имеют высокую теплотворную способность (низшая теплота сгорания (Q_n) превышает 40 МДж·м⁻³) и низкий метановый индекс, обычно < 52 . В то же время производители газопоршневых двигателей, как правило, требуют более низкую теплоту сгорания и более высокие значения MN. Так, специа-

листы компании Cummins Westport считают, что для нормальной работы двигателей необходимо использовать газовые смеси с метановым индексом > 65 (см. §). Компонентный состав природных газов сильно зависит не только от района добычи и его климатических условий, но и от сезона добычи, способов подготовки и транспортировки, а также других условий, в частности, состав газа постоянно изменяется по мере выработки месторождения. Для выделения тяжелых компонентов из природного газа известными компрессионными, криогенными и адсорбционными методами требуются дорогостоящее оборудование и высокие затраты энергии, которые не окупаются при использовании небольших энергетических установок, составляющих основу энергоснабжения большинства удаленных нефтегазодобывающих предприятий.

В случае небольших объемов перерабатываемого газа низкую экономическую эффективность имеют и известные процессы подготовки газа на основе дополнительной химической переработки тяжелых компонентов углеводородных газов. Например, для получения синтез-газа из газовых смесей, содержащих примеси углеводородов C_{3+} , в компании Хальдор Топсё (Дания) используют «мягкий» каталитический предриформинг, в котором при температурах $450–550^\circ\text{C}$ осуществляется паровая конверсия углеводородов C_{3+} в CH_4 , CO и водород.⁴⁶ Аналогичный процесс рассмотрен в работе⁴⁷. Однако существенное удорожание и усложнение оборудования из-за введения дополнительной стадии парового предриформинга и дополнительный расход энергии на проведение этой чрезвычайно энергоемкой операции не позволяют рассчитывать на широкое применение данной технологии в промышленных условиях. Поэтому до сих пор многие добывающие предприятия вынуждены завозить дорогостоящее жидкое топливо, одновременно сжигая в факелах огромный объем попутного нефтяного газа. Необходимы новые более простые и гибкие технологии подготовки попутного нефтяного газа, которые позволили бы утилизировать его непосредственно на промыслах.

Одно из перспективных направлений решения этого вопроса связано с селективным гомогенным окислением тяжелых компонентов попутных нефтяных газов. Возможность селективного газофазного окисления алканов C_{3+} в сложных газовых смесях, каковыми являются природные и попутные газы, без существенного вовлечения в процесс окисления самого метана, позволила предложить новую технологию подготовки сырых природных и попутных газов для их использования в энергетике.^{3, 5, 35, 48, 49}

При окислительном крекинге образуются соединения как с высоким (метан и CO , $MN_{\text{CO}} = 73$), так и с низким метановым индексом (этилен, $MN_{\text{C}_2\text{H}_4} = 16$), а также водород. Соотношение концентраций CO и этилена в получаемой газовой смеси можно регулировать, изменяя соотношение кислорода и углеводородного газа.⁵⁰ Изучение состава и топливных характеристик газовых смесей, получаемых при окислительном крекинге углеводородных газов различного состава, показало,⁵¹ что даже при малых добавках кислорода содержание углеводородов C_{3+} значительно снижается (табл. 1), и топливные характеристики получаемой газовой смеси становятся близкими к характеристикам, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к топливу для газопоршневых двигателей.

Следует отметить, что газы окислительного крекинга содержат алкены, поэтому требуются дополнительные исследования их влияния на эксплуатационные характеристики энергетических установок и обсуждение экологических аспектов использования топлива такого типа. Проблема может быть также решена путем дополнительной операции утилизации олефи-

§ См. *Natural Gas as Fuel. Fuel Quality Calculator*.
<http://www.cumminswestport.com/fuel-quality-calculator>.

Таблица 1. Изменение топливных характеристик при окискрекинге смесей углеводородных газов при 750 °С и времени реакции ~ 2 с.⁵¹

Подача O ₂ (см. ^а)	Исходный газ						Отходящий газ						
	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	MN	Q _н , МДж·м ⁻³	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₃ +	N ₂	MN	Q _н , МДж·м ⁻³
	об. %						об. %						
Смесь метан + бутан, окислитель — кислород													
27	95.1	—	4.9	—	64.1	40.2	89.7	1.4	3.7	1.8	—	79.7	36.9
10	95.3	—	4.7	—	64.9	40.0	91.1	0.6	3.3	2.1	—	79.1	37.4
Смесь метан + пентан, окислитель — 60% O ₂ + 40% N ₂													
56	94.1	—	—	5.9	60.5	42.5	81.3	4.0	5.2	1.7	3.2	75.7	35.4
Смесь метан + пентан, окислитель — воздух													
67	94.1	—	—	5.9	60.5	42.5	66.9	2.1	4.5	2.5	19.0	74.8	30.4
Смесь метан + пропан + пентан, окислитель — 60% O ₂ + 40% N ₂													
96	88.0	6.0	—	6.0	52.9	46.0	72.6	6.6	7.4	2.9	4.8	66.6	35.2
Смесь метан + этан (6%) + пропан + бутан, окислитель — кислород													
162	82.0	8.0	4.0	—	54.3	45.7	71.2	9.4	7.6	1.7	0.7	69.6	34.2

^а Размерность: литры кислорода в час на 1000 литров исходного газа.

нов из газов окискрекинга, например абсорбцией подходящим растворителем, либо вовлечением алкенов в реакции карбонилирования или олигомеризации.^{52–55}

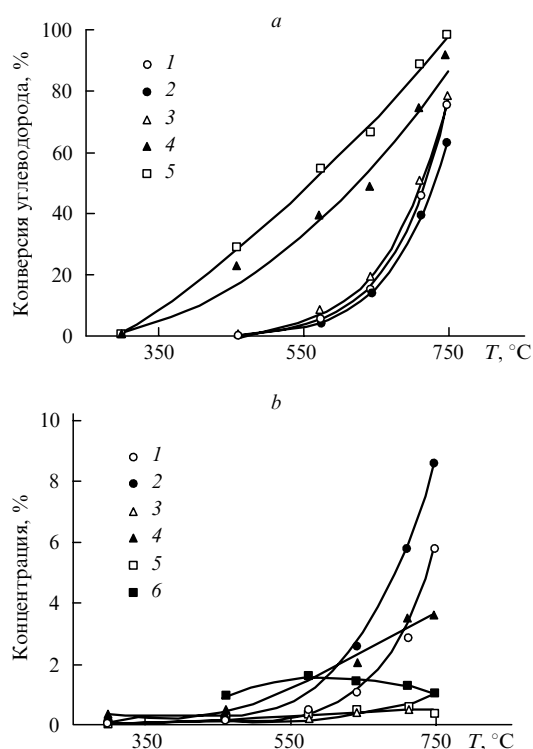


Рис. 29. Результаты пилотных экспериментов по окислительному крекингу типового попутного газа состава (%): CH₄ — 81.0; C₂H₆ — 1.22; C₃H₈ — 17.0; C₄H₁₀ — 2.81; C₅H₁₂ — 1.50; n-C₆H₁₄ — 1.83.⁵⁶
 а: конверсия C₂H₆ (1), C₃H₈ (2), n-C₄H₁₀ (3), n-C₅H₁₂ (4), n-C₆H₁₄ (5); б: концентрация основных продуктов, %: 1 — H₂, 2 — C₂H₄, 3 — C₃H₆, 4 — CH₄, 5 — C₂H₆, 6 — CO. Количество добавленного воздуха — 15%, t_р ≈ 1 с.

Возможность практической реализации процесса подготовки топливного газа на основе селективного окискрекинга тяжелых компонентов попутного газа подтверждена пилотными испытаниями,^{3, 35, 56} в ходе которых продемонстрирована возможность конверсии до 90% фракции C₅+ и до 80% фракции C₃–C₄ (рис. 29, а).

В результате такой окислительной конверсии тяжелые компоненты попутного газа превращаются в более легкие (в основном в H₂, C₂H₄, CH₄ и CO с небольшой примесью C₂H₆ и C₃H₆), что делает полученный газ пригодным для применения в газопоршневых двигателях. К достоинствам такого процесса, помимо технологической простоты, можно отнести то, что он позволяет использовать практически все первоначальное теплосодержание газа, не образуются дополнительные продукты, требующие утилизации, и нет необходимости применения катализаторов и других расходных материалов. По нашим оценкам, применение такого процесса на промыслах, помимо сокращения расходов на завоз жидкого топлива, могло бы на 20–30% сократить объем сжигаемых попутных нефтяных газов.

VII. Получение газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и монооксида углерода

Образование в результате селективного окискрекинга легких алканов газовых смесей, содержащих такие базовые продукты, как этилен и CO, открывает потенциальную возможность получения на их основе большого числа соединений. Однако для практической реализации таких процессов требуются детальное понимание кинетики окислительного крекинга легких алканов, исследование путей повышения выхода продуктов этого процесса и оптимизация соотношения этилена и CO в зависимости от состава синтезируемых на их основе соединений.

Возможность путем окислительного крекинга легких алканов одновременного получения синтез-газа и ненасыщенных углеводородов для последующих процессов карбонилирования или гидроформилирования упоминается в работе¹⁶. Было показано, что при окислительном крекинге

этана и изобутана на Pt/Al₂O₃-катализаторе при автотермическом режиме процесса выход ненасыщенных углеводородов может достигать 40–50% при варьировании выхода CO в диапазоне 15–40%. В свою очередь, это соответствует молярному отношению [C₂H₄]:[CO] от 1:1 до 1:2 при использовании этана и молярному отношению [C₂H₄ + C₃H₆]:[CO] в диапазоне от 1:1 до 1:3 при использовании изобутана. Причем было подчеркнуто, что в результате может образоваться достаточное количество CO или синтез-газа.

Систематическое исследование возможности получения путем газофазного окислительного крекинга легких алканов газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и монооксида углерода предпринято в работе⁵⁰. Эксперименты проводили при атмосферном давлении на подробно описанной в статье¹¹ установке с проточным кварцевым реактором с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм при температурах от 500 до 750°C и времени пребывания реагентов в изотермической части реактора от 0.3 до 5.3 с. Концентрация углеводородов в смеси составляла 5%, а концентрация кислорода варьировали от 0 до 10%. В качестве газа-разбавителя использовали азот или метан. Так как смеси углеводородов и кислорода были сильно разбавлены, условия экспериментов можно считать близкими к изотермическим. Было исследовано влияние на соотношение этилена и монооксида углерода основных параметров процесса — температуры, времени контакта и начальных концентраций алкана и кислорода.

VII.1. Влияние температуры

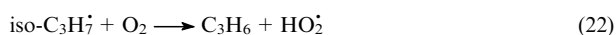
Влияние температуры на концентрацию реагентов и основных продуктов рассмотрим на примере окислительного крекинга пропана (рис. 30). При термическом крекинге пропана радикал *iso*-C₃H₇[•], который содержит только связи C–H в β-положении к атому углерода со свободной валентностью, распадается с образованием главным образом пропилена



в то время как радикал *n*-C₃H₇[•] распадается в основном с разрывом связи C–C и образованием этилена и метильного радикала^{36, 57, 58}



Однако в присутствии кислорода *iso*-C₃H₇[•] быстро реагирует с молекулой кислорода с образованием пропилена и гидропероксидного радикала⁵⁸



Радикал HO₂[•] реагирует с молекулой пропана с образованием пероксида водорода, при распаде которого появляются гидроксильные радикалы — основные радикалы, обеспечивающие продолжение цепи и появление воды при взаимодействии с молекулой пропана.⁵⁸

При небольшой конверсии пропана и кислорода этилен, метан, пропилен и вода образуются в близких количествах (см. рис. 30). С учетом этого можно предположить, что скорости образования *n*-пропильного и изопропильного радикалов из пропана примерно одинаковы, как и скорости реакций разрыва связей C–C и C–H в этих радикалах с образованием этилена, пропилена и радикалов CH₃[•] и HO[•] — предшественников соответственно метана и воды. Похожее соотношение между этими продуктами наблюдали также при исследовании окислительной конверсии пропана при очень низких парциальных давлениях кислорода в смеси.⁵⁸

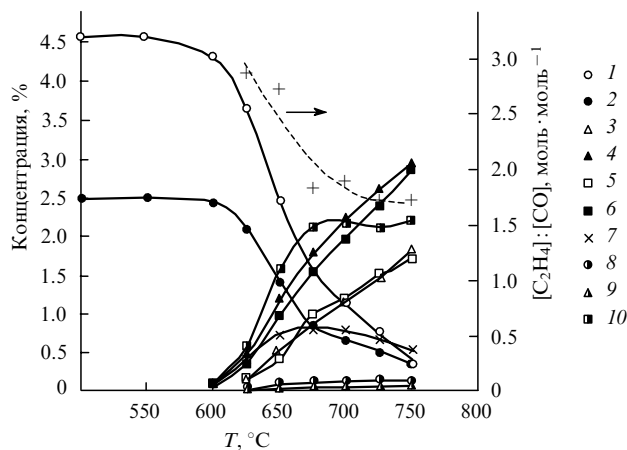


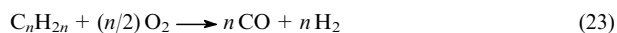
Рис. 30. Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, а также отношения [C₂H₄]:[CO] при газофазном окислительном крекинге пропана.⁵⁰

1 — C₃H₈, 2 — O₂, 3 — H₂, 4 — C₂H₄, 5 — CO, 6 — CH₄, 7 — C₃H₆, 8 — C₂H₆, 9 — CO₂, 10 — H₂O.

[C₃H₈]₀ = 4.6%, [O₂]₀ = 2.5%, *t_r* = 2 с.

При температурах >625°C процесс быстро ускоряется, вероятно, в результате увеличения скорости распада пероксида водорода — одной из основных реакций разветвления цепи при окислении алканов в исследуемой температурной области;^{11, 13, 24, 58} ускорение сопровождается быстрым расходом пропана и кислорода (см. рис. 30). По мере повышения температуры и конверсии реагентов возрастает вклад реакций глубокого окисления, приводящих к образованию монооксида углерода. В отличие от этилена и метана, концентрации которых, как и CO, почти линейно увеличиваются с температурой, концентрация пропилена и, следовательно, его выход, проходит через максимум при ~675°C. Это свидетельствует о протекании вторичных реакций превращения пропилена (главным образом его окисления), а также о возможном увеличении вклада при температурах >675°C мономолекулярных реакций распада молекул пропана с разрывом связей C–C, когда с заметной скоростью начинается его термический пиролиз.⁵⁹

Необходимо отметить, что в исследуемой области температур при выбранном времени пребывания реагентов в реакторе монооксид углерода и водород образуются в близких количествах (см. рис. 30), что формально отвечает стехиометрии брутто-реакции окисления алкенов



Однако в действительности CO образуется и при взаимодействии кислорода с метильными радикалами,⁵⁸ получающимися при крекинге алкильных радикалов C₃+ (см. уравнение (21)), а водород — в реакциях мономолекулярного разрыва связей C–H. Роль этих процессов возрастает по мере увеличения температуры вследствие более высоких значений их энергии активации по сравнению с энергиями активации бимолекулярных реакций с участием кислорода (согласно данным работы²⁰, значения *E_a* реакций (22) и (20) составляют соответственно 3 и ~37 ккал·моль⁻¹).

Аналогичное влияние температуры на распределение продуктов при газофазном окислительном дегидрировании пропана наблюдали в работах^{28, 59}, авторы которых предположили, что с повышением температуры пропилен вступает во вторичные реакции и распадается на более низкомолекулярные и стабильные соединения. В исследовании⁶⁰

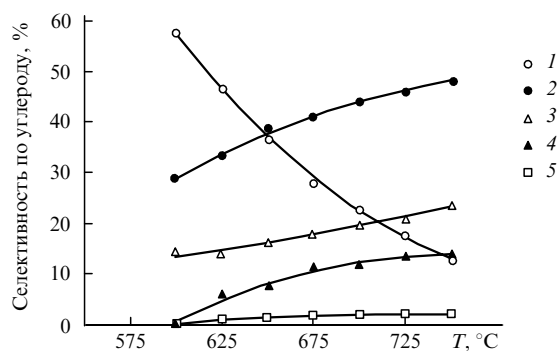


Рис. 31. Температурные зависимости селективности образования основных продуктов окислительного крекинга пропана.⁵⁰
 1 — C_3H_6 , 2 — C_2H_4 , 3 — CH_4 , 4 — CO , 5 — C_2H_2 ; $[C_3H_8]_0 = 4.6\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $t_r = 2$ с.

увеличение отношения содержаний этилена и пропилена с температурой при окислительном дегидрировании пропана связали с более высокой реакционной способностью пропилен в процессах последующего окисления. Так как пропилен содержит слабосвязанный атом водорода в группе CH_3 , его полное окисление протекает значительно быстрее, чем окисление этилена. Например, в диапазоне $550–650^\circ C$ константа скорости реакции отрыва атома водорода от молекулы пропилен кислородом в $\sim 300–700$ раз больше, чем от молекулы этилена.⁶⁰ Несмотря на рост концентрации этилена с температурой, более быстрое увеличение содержания CO за счет вторичных реакций приводит к уменьшению отношения $[C_2H_4]:[CO]$ в продуктах (см. рис. 30).

Уменьшению концентрации пропилен с повышением температуры соответствует быстрое снижение селективности его образования (рис. 31), в основном за счет увеличения селективности образования более стабильного этилена, а также метана и монооксида углерода. Как было отмечено выше, это связано с увеличением вклада реакций крекинга и глубокого окисления.

Таким образом, с повышением температуры отношение концентраций этилена и монооксида углерода уменьшается (см. рис. 30), но одновременно возрастает доля конвертированного углерода (см. рис. 31), что следует иметь в виду при оптимизации условий для последующих процессов каталитического синтеза продуктов на их основе. Учитывая невысокую селективность образования и низкий выход малостабильных в исследуемой температурной области алкенов C_4+ , на качественном уровне можно предсказать, что влияние температуры на распределение продуктов и отношение $[C_2H_4]:[CO]$ будет иметь такой же характер и при переходе от пропана к его более тяжелым гомологам.

VII.2. Влияние времени пребывания реагентов в реакторе

В связи с наличием периода индукции у разветленно-цепных газозависимых процессов окисления время пребывания реагентов в реакторе является важным параметром, влияющим на конверсию реагентов и распределение продуктов. Влияние времени пребывания на концентрацию продуктов и отношение $[C_2H_4]:[CO]$ при окислительном крекинге пропана при $700^\circ C$ иллюстрирует рис. 32. Как видно из представленных зависимостей, при малых временах пребывания в реакторе (< 0.5 с) и низких выходах CO ($< 1\%$) количество израсходованного пропана в ~ 3 раза больше количества израсходованного кислорода, тогда как, согласно стехиометрии реакции окислительного дегидрирования, данное отношение

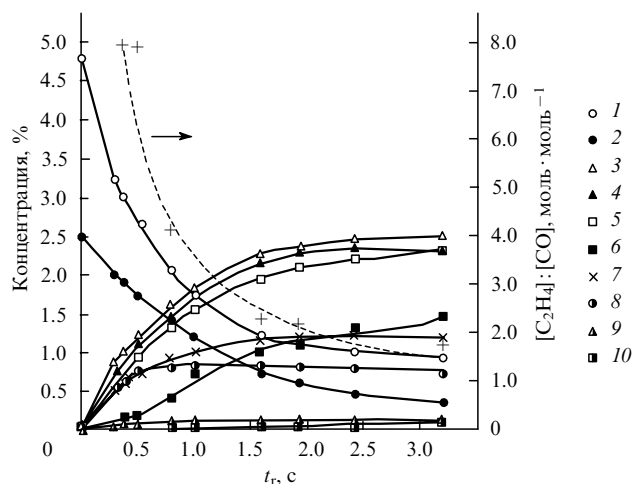


Рис. 32. Зависимости концентрации реагентов и продуктов, а также отношения $[C_2H_4]:[CO]$ от времени пребывания в реакторе при окислительном крекинге пропана.⁵⁰
 1 — C_3H_8 , 2 — O_2 , 3 — C_2H_4 , 4 — H_2O , 5 — CH_4 , 6 — CO , 7 — H_2 , 8 — C_3H_6 , 9 — C_2H_2 , 10 — CO_2 .
 $[C_3H_8]_0 = 4.6\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $T = 700^\circ C$, $P = 1$ атм.

равно двум. Это может свидетельствовать о существенном вкладе мономолекулярных реакций распада, на что указывает и распределение продуктов. При небольших временах и низкой конверсии кислорода основными являются продукты крекинга (метан, этилен) и дегидрирования (пропилен, вода и водород), которые образуются в близких количествах, что наблюдается и в области низких температур (см. рис. 30). Образование водорода в количестве, равном количеству пропилен, уже при малых временах пребывания подтверждает существенный вклад реакций термического дегидрирования при этой температуре. Монооксид углерода образуется с небольшой временной задержкой и, скорее всего, появляется в результате вторичного окислительного превращения первичных продуктов, главным образом пропилен, концентрация которого с увеличением времени пребывания в реакторе, проходя через слабо выраженный максимум, становится заметно ниже концентраций этилена и метана. Увеличение выхода CO приводит к быстрому снижению отно-

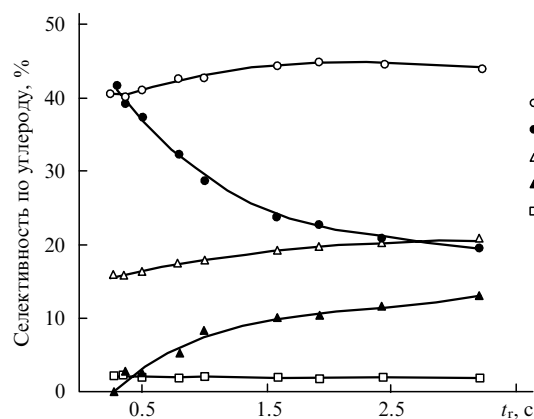


Рис. 33. Зависимости селективности образования основных продуктов окислительного крекинга пропана от времени пребывания в реакторе.⁵⁰
 1 — C_3H_6 , 2 — C_2H_4 , 3 — CH_4 , 4 — CO , 5 — C_2H_2 ; $[C_3H_8]_0 = 4.6\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, $T = 700^\circ C$.

шения $[C_2H_4]:[CO]$ в продуктах реакции и, соответственно, конверсии реагентов (см. рис. 32).

С увеличением времени пребывания реагентов в реакторе возрастает вклад вторичных реакций глубокого окисления, что приводит к снижению селективности образования менее стабильного и более реакционноспособного, чем этилен, пропилена, а также к повышению селективности образования CO (рис. 33). Таким образом, можно заключить, что время пребывания в реакторе, как и температура, определяет степень превращения реагентов и промежуточных продуктов, а следовательно, глубину протекания процесса. Поскольку при этом изменяется распределение углерода в продуктах, варьируя время пребывания, можно регулировать в определенном диапазоне соотношение этилена и монооксида углерода при окислительном крекинге легких алканов.

VII.3. Влияние начальной концентрации кислорода

Начальная концентрация кислорода (или отношение углеводорода и кислорода) в исходной смеси является одним из основных параметров, который наряду с температурой и временем пребывания реагентов в реакторе влияет не только на скорость процесса и конверсию реагентов, но и на распределение продуктов. Влияние концентрации кислорода в исходной смеси на концентрацию основных продуктов и отношение $[C_2H_4]:[CO]$ при окислительном крекинге *n*-бутана и *n*-пентана при температуре 750°C и фиксированной конверсии углеводорода иллюстрирует рис. 34. При постоянной и практически полной конверсии углеводорода увеличение концентрации кислорода в смеси (или уменьшение соотношения алкана и кислорода) приводит к линейному росту выхода CO. В диапазоне концентраций кислорода до 5% (отношение $[C_nH_{2n+2}]:[O_2] > 1$) это сопровождается уменьшением выхода метана и этилена при незначительном изменении выхода пропилена, который начинает быстро снижаться только при концентрациях кислорода > 5% (см. рис. 34, б). Изменяя исходное соотношение алкана и кислорода, можно в широких пределах регулировать отношение $[C_2H_4]:[CO]$ в продуктах. Например, с увеличением концентрации кислорода с 1 до 10% при окислительном крекинге *n*-пентана ($[C_5H_{12}]_0 = 5\%$) отношение $[C_2H_4]:[CO]$ с 7.4 уменьшается до 0.6. Стоит также отметить, что при добавлении кислорода значительно повышается общая скорость процесса. Так, с повышением концентрации кислорода

от 0 до 5% (уменьшение отношения *n*-бутана и кислорода до 1) сокращается время пребывания реагентов в реакторе, необходимое для достижения 96%-ной конверсии *n*-бутана, в ~ 8 раз — с 3.9 до 0.5 с.

Таким образом, если температура и (особенно) время пребывания реагентов в реакторе позволяют регулировать отношение алкенов и CO за счет изменения вклада каналов образования и(или) расходования продуктов по мере увеличения степени превращения реагентов, то исходное соотношение алкана и кислорода является основным параметром, определяющим предельное отношение $[C_2H_4]:[CO]$, достигаемое при глубокой конверсии реагентов.

VII.4. Распределение продуктов окислительного крекинга легких алканов

При переработке природных и попутных газов, представляющих собой смесь легких алканов, необходимо понимать, как изменяется соотношение продуктов окислительного крекинга, в частности этилена и CO, при изменении состава газа, т.е. содержания в нем различных гомологов метана. На рис. 35 представлены зависимости концентрации основных продуктов и отношения $[C_2H_4]:[CO]$ от числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана при температуре 750°C и двух различных концентрациях кислорода в исходной смеси.

Если при окислительном крекинге этана этилен и монооксид углерода в исследуемых условиях являются основными продуктами, то при окислительном крекинге *n*-алканов C_3+ появляются алкильные радикалы с более слабыми, чем C—H, связями C—C, находящимися в β -положении к атому углерода со свободной валентностью, что приводит к значительному увеличению доли реакций разрыва C—C-связей и повышению концентрации метана в продуктах. Помимо этого, при крекинге алканов C_3+ происходит образование алкенов C_3+ , среди которых в области практически значимой конверсии реагентов основная доля исходного углерода приходится на пропилен (см. рис. 35). С увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода существенно повышается концентрация этилена в продуктах реакции при незначительном росте концентрации CO, что сопровождается увеличением отношения $[C_2H_4]:[CO]$. Например, при начальной концентрации кислорода 5% ($[C_nH_{2n+2}]_0:[O_2]_0 = 1$) отношение $[C_2H_4]:[CO]$ в продуктах при переходе от этана к *n*-пентану увеличивается в два

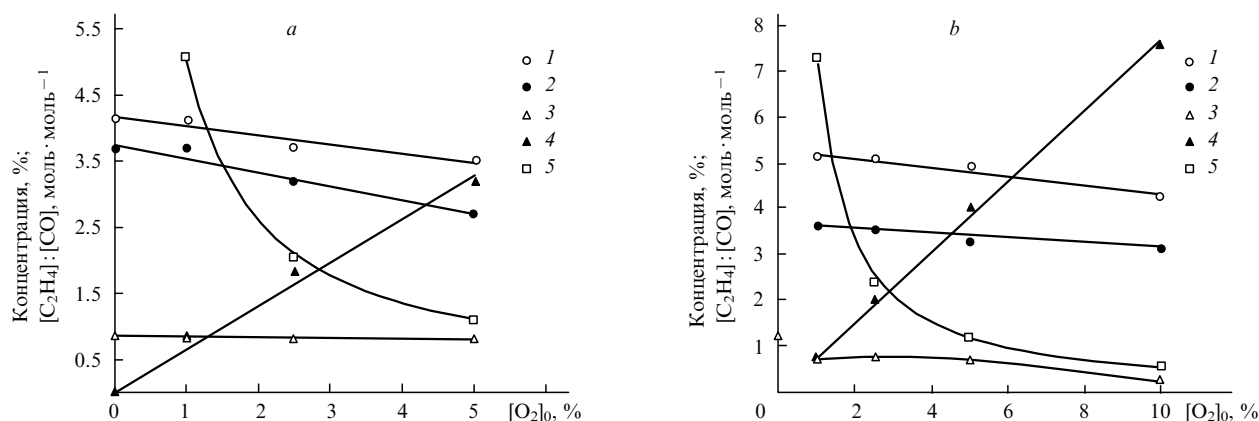


Рис. 34. Зависимости концентрации основных продуктов (1–4) и отношения $[C_2H_4]:[CO]$ (5) от начальной концентрации кислорода при окислительном крекинге *n*-бутана (а) и *n*-пентана (б).⁵⁰
1 — C_2H_4 , 2 — CH_4 , 3 — C_3H_6 , 4 — CO; $[C_nH_{2n+2}]_0 = 5\%$, $T = 750^\circ C$; а: конверсия *n*-бутана 96%, конверсия кислорода 78–99%; б: конверсия *n*-пентана 99%, конверсия кислорода 98–100%.

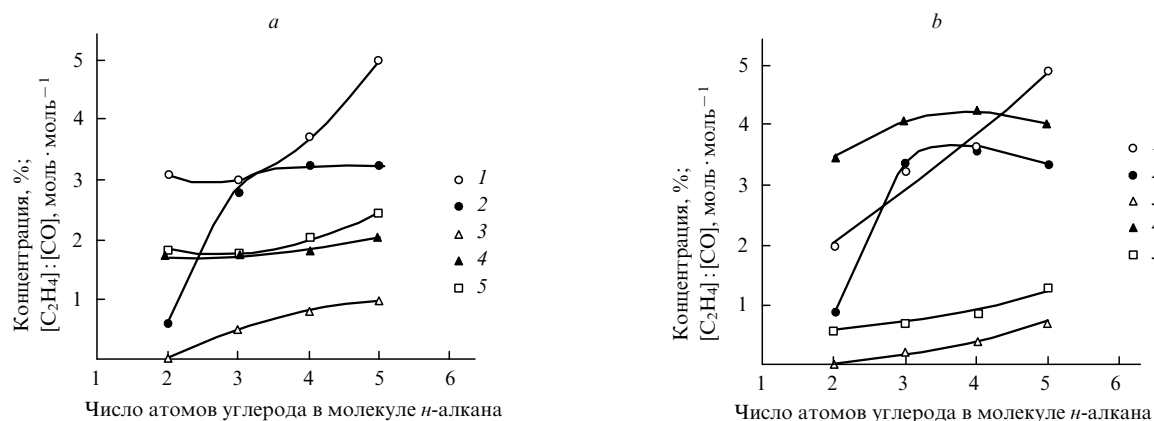


Рис. 35. Зависимости концентрации основных продуктов окислительного крекинга (1–4) и отношения $[C_2H_4]:[CO]$ (5) от числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана при концентрации кислорода в исходной смеси 2.5 (а) и 5% (б).⁵⁰
 1 — C_2H_4 , 2 — CH_4 , 3 — C_3H_6 , 4 — CO ; $[C_nH_{2n+2}]_0 = 5\%$, $T = 750^\circ C$, $t_r = 2$ с, конверсии алкана 87–99%, конверсии кислорода 86–99%.

раза — с 0.6 до 1.2 (см. рис. 35,б). Таким образом, при повышении содержания более тяжелых алканов в газе возрастает отношение $[C_2H_4]:[CO]$ в продуктах окисления.

Необходимо отметить, что при переходе от этана к более тяжелым алканам селективность образования этилена снижается, а повышение его концентрации связано с увеличением числа атомов углерода в молекуле алкана и, соответственно, соотношения углерода и кислорода в исходной смеси. Практически линейное увеличение концентрации этилена в продуктах с ростом числа атомов углерода в исходной молекуле при эквимольном соотношении реагентов (см. рис. 35,б) свидетельствует о близких значениях его выхода в расчете на углерод (~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 CO . По-видимому, это связано с перераспределением каналов генерирования CO при переходе от этана к *n*-алканам C_{3+} . В работе¹³ показано, что при окислительной конверсии этана CO появляется преимущественно в результате вторичных реакций окисления этилена. Вместе с тем при окислительном крекинге более тяжелых углеводородов CO может образоваться при окислении как метильных радикалов,⁵⁸ концентрация которых значительно увеличивается, так и более реакционноспособных алкенов C_{3+} (см.^{18, 28, 59, 60}). Двукратное возрастание начальной концентрации кислорода приводит к увеличению концентрации CO в продуктах также почти вдвое, что сопровождается уменьшением отношения $[C_2H_4]:[CO]$ для *n*-алканов C_{3+} и этана приблизительно в два и три раза соответственно.

Эти результаты показывают, что наряду с условиями проведения процесса структура молекулы углеводорода в значительной степени определяет маршруты его распада и состав продуктов окислительного крекинга.^{36, 58} Отсутствие вторичных атомов углерода и более слабых связей $C-C$ в молекуле этана и стабильность этильного радикала, имеющего только $C-H$ связь в β -положении к радикальному центру, обуславливают различие в распределении продуктов парциального окисления этана и окисления *n*-алканов C_{3+} . При этом увеличение числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана при постоянном отношении углеводорода и кисло-

рода приводит к росту отношения $[C_2H_4]:[CO]$ из-за повышения концентрации этилена в составе продуктов.

VII.5. Влияние метана на состав продуктов окислительного крекинга легких алканов

Как было отмечено выше, наибольший практический интерес представляет парциальное окисление легких *n*-алканов в среде метана, что соответствует реальному составу природных и попутных газов. В работе¹² показано, что в области температур $>650^\circ C$ в среде азота наблюдается разветленно-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 с результатами работы⁶¹, в которой показано, что при участии метана в радикальном процессе снижаются скорости разветвления цепей и концентрации высокоактивных радикалов. Аналогичное замедление окислительного крекинга в присутствии метана наблюдали и в работе³⁷.

Однако по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана влияние метана на конверсию кислорода и углеводорода, а следовательно, на скорость процесса становится менее значительным. Так, если при температуре $700^\circ C$ 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. 36,а).

Несмотря на то что метан вовлекается в реакцию и существенно влияет на кинетику парциального окисления углеводородов, соотношение конверсий *n*-алкана и кислорода в его среде при температуре $700^\circ C$ практически не изменяется, что хорошо видно на примере пропана и *n*-бутана (см. рис. 36,б). Это может свидетельствовать о невысокой скорости окисления метильных радикалов в области температур $650-750^\circ C$, образующихся при активации метана, что согласуется с наличием так называемого окна окислительной конденсации метана, когда преимущественным маршрутом расходования метильных радикалов становится их рекомбинация.³ Однако, как было показано при парциальном окислении этана, в присутствии метана процесс ускоряется при температурах ниже $\sim 650^\circ C$ в отличие от окисления в инертном азоте.¹² При этих более низких температурах, по всей видимости, еще существенна роль метилпероксидных радикалов, реакции с участием которых определяют кинетику низкотемпературного окисления метана.³



Рис. 36. Зависимости разности степеней превращения кислорода (1) и углеводородов (2) в среде азота и метана ($x_{N_2} - x_{CH_4}$) от числа атомов углерода в молекуле исходного *n*-алкана при $t_r = 2$ с (а) и конверсии углеводорода от конверсии кислорода при парциальном окислении пропана и *n*-бутана в среде азота и метана при $t_r = 0.3 - 1.9$ с (б).⁵⁰
[C_nH_{2n+2}]₀ = 5%, [C_nH_{2n+2}]₀ : [O_2]₀ = 2 : 1, $T = 700^\circ\text{C}$; а: 1 — O_2 , 2 — C_3H_8 ; б: 1 — C_3H_8 (CH_4), 2 — C_3H_8 (N_2), 3 — C_4H_{10} (CH_4), 4 — C_4H_{10} (N_2).

Таким образом, в первом приближении в исследуемых условиях можно не учитывать вклада конверсии метана в образование целевых продуктов процесса — этилена и СО; это подтверждает и одинаковая зависимость их выхода от конверсии реагентов при окислительном крекинге пропана в среде азота и метана (рис. 37).

Так как с повышением температуры заметно возрастает вклад мономолекулярных реакций распада углеводорода, разность конверсий *n*-алкана в инертной газовой среде и в среде метана быстро уменьшается, в то время как конверсия кислорода в области высоких температур в присутствии метана значительно понижается (рис. 38,а). 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 алкана и кислорода это приводит к увеличению в присутствии метана разности между конверсией реагентов и увеличению отношения [C_2H_4] : [СО] в продуктах по сравнению с окислительным крекингом в инертной газовой среде (см. рис. 38,б). Однако, как было показано выше, с ростом давления эти различия уменьшаются.

Проведенные исследования показали, что суммарный выход этилена и СО в окислительном крекинге *n*-алканов $C_2 - C_5$ при определенных условиях может превышать 70%. Главными факторами, определяющими соотношение этилена и СО в продуктах, являются температура, время пре-

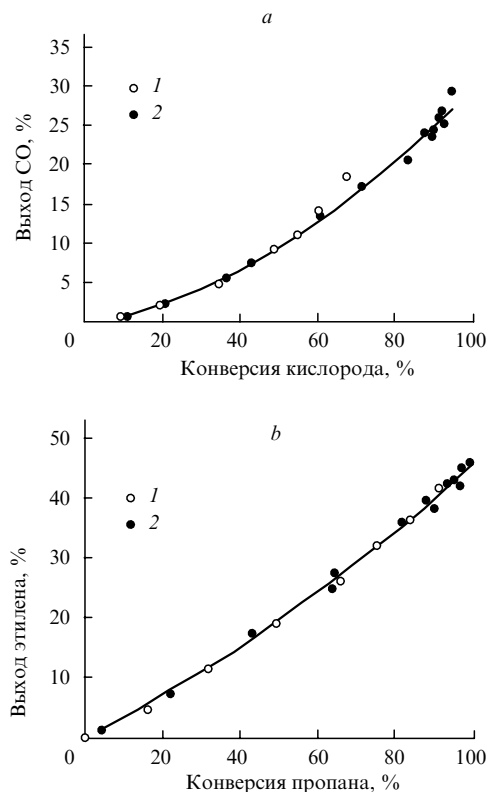


Рис. 37. Зависимости выхода СО от конверсии кислорода (а) и этилена от конверсии пропана (б) при окислительном крекинге пропана в среде метана (1) и азота (2).⁵⁰
[C_3H_8]₀ = 5%, [C_3H_8]₀ : [O_2]₀ = 1 : 1, $T = 600 - 750^\circ\text{C}$, $t_r = 8.3 - 1.6$ с.

бывания реагентов в реакторе и исходное соотношение углеводорода и кислорода. При этом если время пребывания и температура влияют на отношение [C_2H_4] : [СО] (по мере увеличения степени превращения реагентов происходит перераспределение углерода между продуктами), то исходное соотношение углеводорода и кислорода является основным параметром, определяющим предельно достижимое отношение 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 изменяется состав основных продуктов, что, наиболее вероятно, связано с появлением новых маршрутов, а также с перераспределением вкладов каналов, приводящих к их образованию. С увеличением числа атомов углерода в молекуле исходного *n*-алкана при постоянном отношении алкана и кислорода вследствие повышения концентрации этилена в продуктах увеличивается отношение [C_2H_4] : [СО].

При окислительном крекинге тяжелых компонентов природного газа необходимо учитывать влияние метана. 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 значительному снижению конверсии кислорода, увеличению различия в степени превращения реагентов и, соответственно, соотношения этилена и монооксида углерода в продуктах.

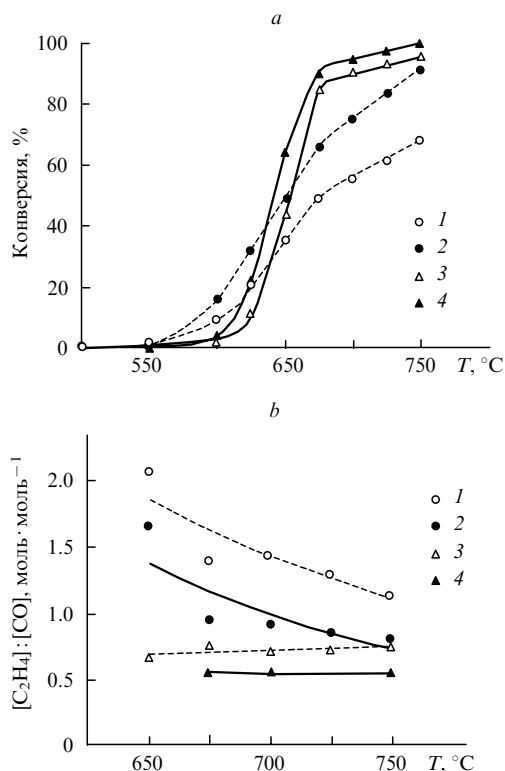


Рис. 38. Температурные зависимости конверсии реагентов (а) и отношения $[C_2H_4]:[CO]$ в продуктах окислительного крекинга пропана (б) в среде азота (сплошные линии) и метана (штриховые линии). (Рисунок из работы⁵⁰ с дополнениями авторов.)
 $[C_3H_8]_0 = 5\%$, $[C_3H_8]_0:[O_2]_0 = 1:1$, $t_r = 2$ с. а: 1 — O_2 (CH_4), 2 — C_3H_8 (CH_4), 3 — O_2 (N_2), 4 — C_3H_8 (N_2); б: $P = 1$ (1, 2) и 3 атм (3, 4).

VIII. Перспективы переработки продуктов селективного окискрекинга легких алканов

Возможность образования при селективном окискрекинге легких алканов газовых смесей, содержащих этилен и СО в регулируемых соотношениях, представляет интерес для совместного использования этих соединений в процессах получения ценных нефтехимических продуктов. При этом не требуется энергоемкая стадия их предварительного выделения из реакционных продуктов. Предложена⁶² концепция альтернативных GTL[†] процессов, заключающаяся в сочетании гомогенного парциального окисления углеводородных газов с последующим каталитическим карбонилированием. Такие процессы отличаются от традиционных GTL-процессов, основанных на синтезе Фишера–Тропша,⁶³ отсутствием затратной стадии получения синтез-газа.

Первой стадией в предложенных альтернативных технологиях является некаталитическая окислительная конверсия метана или смесей углеводородных газов. Это может быть парциальное окисление тяжелых компонентов попутного нефтяного газа с получением метанола и СО или окислительный крекинг с получением этилена и СО либо комбинация этих процессов. На второй стадии протекают реакции карбонилирования,^{64,65} позволяющие получать большой ассортимент нефтехимических продуктов с высокой добавленной стоимостью, включая альдегиды, карбоновые кислоты, диэтилкетон, поликетоны,⁶⁶ а также метилпропионат и метил-

метакрилат.⁶⁷ Авторами этих работ предложено использовать полученные в результате окискрекинга продукты для проведения процесса карбонилирования в присутствии катализаторов, содержащих соединения металлов восьмой группы и фосфиновые (арсиновые) лиганды, при температурах 80–120°C и атмосферном давлении. В результате такого процесса, помимо продуктов карбонилирования, получается очищенный от тяжелых компонентов сухой топливный газ с высоким метановым индексом.⁵¹

Аналогичный подход, но на базе каталитического окисления этана в присутствии катализаторов на основе смешанных оксидов металлов при температуре не менее 500°C, описан в работе⁶⁸. Полученную при таком окислении смесь этилена и СО предложено подавать на катализатор карбонилирования для синтеза метилпропионата, пропионового альдегида или поли(олиго)кетонов.

Кратко рассмотрим разработки в области процессов карбонилирования этилена, позволяющие использовать смеси этилена и СО без их разделения, которые приводят к получению различных продуктов нефтехимии. В реакции гидроформилирования (взаимодействия со стехиометрическими количествами СО и H_2) этилена образуется пропионовый альдегид, который может быть окислен в пропионовую кислоту или использован для получения метакролеина путем конденсации с формальдегидом.⁶⁹ Эта стадия реализуется как отдельный процесс⁷⁰ либо в комбинации с предыдущей с использованием двухфазного катализатора.⁷¹ В присутствии избытка водорода процесс может приводить также к образованию *n*-пропанола, при этом можно использовать сырьевые смеси, содержащие 10–20% этилена.⁷² В промышленных процессах гидроформилирования применяют несколько типов катализаторов, из которых наиболее эффективны комплексы на основе родия. Катализатор на основе $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$ по своей активности на три порядка превосходит кобальтсодержащий аналог $[HCo(CO)_4]$ и обладает оптимальными показателями при более низких давлениях (7–5 атм против 200–300 атм).⁷³ Использование родия в процессах гидроформилирования стало экономически особенно выгодным после разработки двухфазного процесса гидроформилирования пропилена до бутанола, предложенного фирмами Ruhrchemie и Rhone–Poulenc, не требующего стадии выделения катализатора из продукта.⁷⁴

Водород для реакции гидроформилирования может быть получен непосредственно в зоне реакции из метанола с использованием бифункционального катализатора. Предложенный в патенте⁷⁵ бифункциональный катализатор для проведения такого процесса содержит два металл-металлоксидных контакта: на первом (CoO_2 –Pt) происходит разложение метанола с образованием СО и H_2 , а на втором (Pt– SiO_2) протекает реакция гидроформилирования этилена. Комбинированный процесс предложено проводить при температуре 190°C. Образующийся при разложении метанола избыток водорода по отношению к СО может быть сбалансирован СО, присутствующим в этиленовом сырье, что обеспечивает полноту протекания реакции.

Производные металлов платиновой группы (преимущественно палладия) и соли меди (система, подобная используемой в Вакер-процессе) могут быть применены для получения эфиров дикарбоновых кислот из этилена и СО в присутствии спиртов.⁷⁶ В результате взаимодействия этилена, СО и метанола в присутствии указанной каталитической системы при температуре 50°C и давлении 9 бар может быть получен диметилсукцинат. В качестве соединений, предотвращающих дезактивацию катализатора, предложено использовать диалкилпероксиды, в частности ди-*трет*-бутилпероксид. К сожалению, авторы не указали оптималь-

[†] Gas-To-Liquids — процесс преобразования природного газа в синтетические жидкие углеводороды.

ного соотношения компонентов для проведения процесса, однако, учитывая стехиометрию реакции, можно утверждать, что оно должно быть на уровне $[\text{C}_2\text{H}_4]:[\text{CO}]:[\text{CH}_3\text{OH}] = 1:2:2$ или выше.

Компанией E.I. DuPont De Nemours and Company (США) запатентован⁷⁷ процесс получения винилацетата (мономера, используемого в лакокрасочной и клеевой промышленности для получения большого числа полимерных основ и являющегося сомономером в производстве особых марок полиэтилена) окислительным взаимодействием этилена и уксусной кислоты в присутствии гетерогенного Pd-катализатора. В дальнейшем данный процесс стал основой наиболее популярного и широко распространенного в настоящее время синтеза винилацетата. Для получения исходных компонентов этого синтеза — уксусной кислоты и этилена — могут быть использованы процессы гомогенного парциального окисления природных газов с образованием метанола и CO.

Компания Imperial Chemical Industries PLC (США) запатентовала⁷⁸ катализатор процесса алкоксикарбонилирования алкенов, включающий производное металла восьмой группы (преимущественно палладия) и бидентатный фосфиновый лиганд, сокатализатором служат органические сульфокислоты. Предпочтительные условия проведения процесса: температура 70–120°C, давление 5–50 бар. В дальнейшем процесс метоксикарбонилирования этилена в метилпропионат был коммерциализирован компанией LuciteInternational в составе технологии получения метилметакрилата, используемого в качестве мономера для получения акриловых пластиков.⁷⁹ Последующие разработки этой компании привели к созданию непрерывного процесса алкоксикарбонилирования⁸⁰ с использованием гомогенного катализатора; основную реакцию проводят в реакторе емкостного типа с перемешиванием. Для увеличения выхода целевых продуктов в исходную газовую смесь можно добавлять этилен до оптимальных соотношений $[\text{C}_2\text{H}_4]:[\text{CO}] = (25–50):1$. В зависимости от состава катализатора и условий реакции основными продуктами являются метилпропионат (до 95%) и диэтилкетон. Процесс проводят в непрерывном режиме с рециклом газовой смеси. Рецикл газовой смеси составляет >60%.

Альтернативная сополимеризация алкенов с монооксидом углерода, осуществляемая в присутствии подобных описанным выше палладийсодержащих катализаторов, приводит к образованию 1,4-поликетонов (γ -поликетонов), проявляющих уникальные свойства — высокую кристалличность, превосходные механические качества, высокую химическую стойкость.⁸¹

В литературе описано множество катализаторов, эффективных в процессах карбонилирования этилена. Однако большинство из них дороги, так как включают металлы платиновой группы. Основной способ обеспечения высокой селективности таких катализаторов — использование сложных органических лигандов, вследствие чего их стоимость еще больше возрастает и появляется возможность проведения процесса только с применением раствора каталитического комплекса, что неудобно с технологической точки зрения. Одна из актуальных задач, решение которой позволит реализовать процесс карбонилирования этилена в проточных реакторах, заключается в создании высокоактивных гетерогенных катализаторов для процессов такого типа. Достоинством гетерогенных катализаторов является их низкая стоимость при использовании более дешевых переходных металлов.

В патенте⁸² в качестве катализаторов проведения процесса карбонилирования этилена в пропионовый ангидрид или пропионовую кислоту в довольно мягких условиях (150–200°C и 25–70 бар) предложено использовать промотированные иодид-ионом карбонилы металлов шестой группы (Cr, Mo, W). Механизм указанного процесса недавно подробно исследован авторами работы⁸³. Показана возможность достижения количественного выхода продуктов (производных пропионовой кислоты), что позволяет прогнозировать создание эффективных и дешевых промышленных катализаторов карбонилирования. В соответствии с сообщением⁸⁴, катализатор на основе карбонила молибдена может быть успешно гетерогенизирован. При этом его селективность по целевому продукту остается на уровне 95–97% в относительно мягких условиях (парциальные давления этилена, водорода и CO — 10 бар, температура — 190°C).

Компанией Dow Global Technologies LLC предложено использовать в качестве катализаторов алкоксикарбонили-

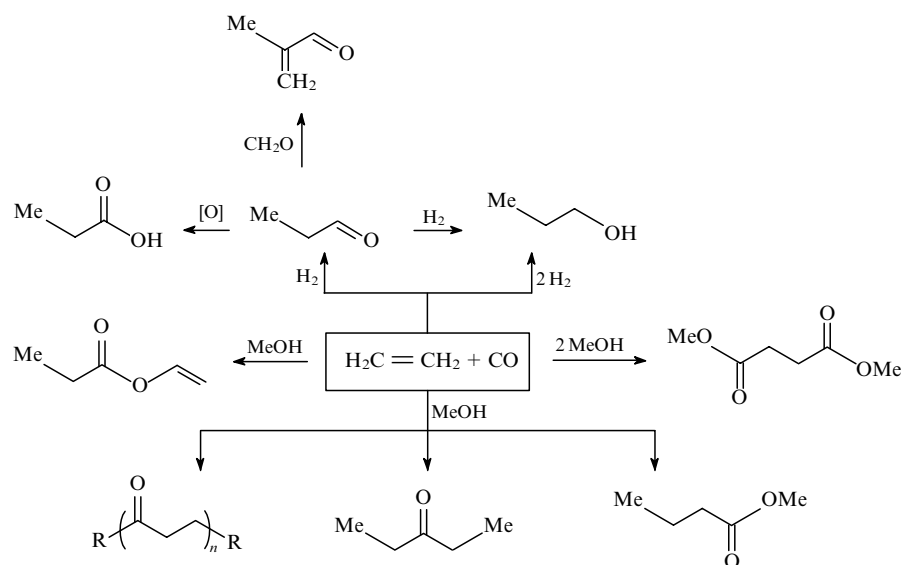


Рис. 39. Возможные пути переработки смесей этилена и CO, получаемых в результате селективного оксикрекинга тяжелых компонентов природных и попутных газов.

рования алкенов сульфиды переходных металлов восьмой группы (железа, кобальта, никеля и др.).⁸⁵ С такими катализаторами процесс может быть проведен в газовой фазе, что позволяет применять парогазовые смеси этилена, метанола и СО для получения метилпропионата. В качестве наиболее предпочтительных условий проведения процесса авторами патента⁸⁵ заявлены молярные отношения монооксида углерода и алкена от 3:1 до 15:1, алкена и спирта — от 0.2:1 до 2:1, температура процесса 280–340°C, давление 1.5–6 МПа, объемная скорость газового потока 500–5000 (л газа)·(л катализатора)^{–1}·ч^{–1}. Выход метилпропионата в описанном процессе достигает 97%.

Таким образом, в литературе представлено большое число разработок, позволяющих использовать продукты селективного оксикрекинга тяжелых компонентов природных и попутных газов в процессах получения ценных нефтехимических продуктов и тем самым вовлечь попутный нефтяной газ в газохимическую переработку. Основные пути возможной переработки получаемых в результате селективного оксикрекинга газовых смесей этилена и СО в процессах каталитического карбонилирования приведены на рис. 39.

В настоящее время проводятся исследования по созданию новых катализаторов и поиск технологических решений, позволяющих проводить реакции карбонилирования с участием этилена в газовой фазе. Их реализация существенно повысит потенциальные возможности использования процессов селективного оксикрекинга легких алканов для синтеза различных органических соединений, включая «зеленые» растворители, традиционные мономеры и полупродукты для тонкого органического синтеза.

* * *

Результаты исследований селективного оксикрекинга гомологов метана (тяжелых компонентов природных и попутных газов), полученные за последние годы, открывают интересные перспективы для создания нового поколения относительно простых малотоннажных газохимических процессов. Эти процессы позволяют получать сухой природный газ с высоким метановым индексом и большое число востребованных химических продуктов с высокой добавленной стоимостью. Внедрение промышленных малотоннажных установок глубокой переработки углеводородных газов на основе GTL-технологий нового типа позволит более рационально использовать природные и попутные газы удаленных и малодобитных месторождений. Развитие малотоннажной газохимии будет также способствовать выполнению условий, связанных с ратификацией Россией Киотского протокола. Научной и технологической базой для создания газохимических технологий нового поколения могут стать проводимые в ИПХФ РАН и ИХФ РАН фундаментальные и прикладные исследования кинетических закономерностей и технологических перспектив селективного оксикрекинга легких алканов.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума РАН № 1П18 и Программы Отделения химии и наук о материалах РАН № 7.

Литература

1. K.A.Kvenvolden. *Chem. Geol.*, **71**, 41 (1988)
2. F.Asche, A.Oglend, P.Osmundsen. *Energy Pol.*, **47**, 117 (2012)
3. В.С.Арутюнов. *Окислительная конверсия природного газа*. КРАСАНД, Москва, 2011

4. В.С.Арутюнов, М.Ю.Синев, В.М.Шмелев, А.А.Киришин. *Газохимия*, **11** (1), 16 (2010)
5. V.S.Arutyunov. *Russ. J. Gen. Chem.*, **81**, 2557 (2011) [*Росс. хим. журн.*, **54**, 31 (2010)]
6. В.И.Савченко, И.А.Макарян, В.С.Арутюнов. *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*, (11), 3 (2013)
7. V.S.Arutyunov, R.N.Magomedov. *Russ. Chem. Rev.*, **81**, 790 (2012) [*Успехи химии*, **81**, 790 (2012)]
8. М.Синев, V.Arutyunov, A.Romanets. *Adv. Chem. Eng.*, **32**, 171 (2007)
9. В.С.Арутюнов, О.В.Крылов. *Окислительные превращения метана*. Наука, Москва, 1998
10. S.A.R.Mulla, O.V.Buyevskaya, M.Baerns. *Appl. Catal.*, **A**, **226**, 73 (2002)
11. R.N.Magomedov, A.Yu.Proshina, V.S.Arutyunov. *Kinet. Catal.*, **54**, 383 (2013) [*Кинетика и катализ*, **54**, 401 (2013)]
12. R.N.Magomedov, A.Yu.Proshina, B.V.Peshnev, V.S.Arutyunov. *Kinet. Catal.*, **54**, 394 (2013) [*Кинетика и катализ*, **54**, 413 (2013)]
13. E.Heracleous, A.A.Lemonidou. *Appl. Catal.*, **A**, **269**, 123 (2004)
14. B.Silberova, M.Fathi, A.Holmen. *Appl. Catal.*, **A**, **276**, 17 (2004)
15. A.Beretta, E.Ranzi, P.Forzatti. *Catal. Today*, **64**, 103 (2001)
16. J.-P.Lange, R.J.Schoonebeek, P.D.L.Mercera, F.W.van Breukelen. *Appl. Catal.*, **A**, **283**, 243, (2005)
17. V.S.Arutyunov, M.Ya.Bykhovskii, M.Yu.Sinev, V.N. Korchak. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **59**, 1528 (2010) [*Изв. АН. Сер. хим.*, 1493 (2010)]
18. A.A.Lemonidou, A.E.Stambouli. *Appl. Catal.*, **A**, **171**, 325 (1998)
19. H.B.Friedrich, N.Govender, M.R.Mathebula. *Appl. Catal.*, **A**, **297**, 81 (2006)
20. The National Institute of Standards and Technology, 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>
21. V.S.Arutyunov, V.A.Dubovitskiy, A.A.Karnaikh, M.Yu.Sinev. In *Proceedings of the 15th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*. Pardubice, Czech Republic, 2012. P. 407
22. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Кинетика и механизм газофазных реакций*. Наука, Москва, 1974
23. S.Jallais, L.Bonneau, M.Auzanneau, V.Naudet, S.Bockel-Macal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5659 (2002)
24. O.Herbinet, B.Husson, Z.Serinyel, M.Cord, V.Warth, R.Fournet, P.-A.Glaude, B.Sirjean, F.Battin-Leclerc, Z.Wang, M.Xie, Z.Cheng, F.Qi. *Combust. Flame*, **159**, 3455 (2012)
25. E.V.Sheverdenkin, V.S.Arutyunov, V.M.Rudakov, V.I.Savchenko. *Theor. Found. Chem. Technol.*, **38**, 311 (2004) [*Теорет. основы хим. технол.*, **38**, 332 (2004)]
26. V.Arutyunov. *Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process*. Elsevier, Amsterdam, 2014
27. B.T.Schadel, M.Duisberg, O.Deutschmann. *Catal. Today*, **142**, 42 (2009)
28. M.Machli, C.Boudouris, S.Gaab, J.Find, A.A.Lemonidou, J.A.Lercher. *Catal. Today*, **112**, 53 (2006)
29. Г.И.Ксандопуло, В.В.Дубинин. *Химия газофазного горения*. Химия, Москва, 1987
30. A.Burcat, K.Scheller, A.Lifshitz. *Combust. Flame*, **16**, 29 (1971)
31. V.S.Arutyunov, V.I.Vedenev. *Russ. Chem. Rev.*, **60**, 1384 (1991) [*Успехи химии*, **60**, 2663 (1991)]
32. Ch.Keramiotis, G.Vourliotakis, G.Skevis, M.A.Founti, C.Esarte, N.E.Sanchez, A.Millera, R.Bilbao, M.U.Alzueta. *Energy*, **43**, 103 (2012)
33. N.M.Pogosyan, M.D.Pogosyan, L.N.Strekova, L.A.Tavadyan, V.S.Arutyunov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **9**, 218 (2015) [*Хим. физика*, **34**, 35 (2015)]
34. R.Q.Gonzales. Thesis for the Doctor of Natural Science. Heidelberg University, Puperto Carola. Heidelberg, Germany. 2007
35. V.S.Arutyunov, R.N.Magomedov, A.Yu.Proshina, L.N.Strekova. *Chem. Eng. J.*, **238**, 9 (2014)

36. C.S.McEnally, L.D.Pfefferle, B.Atakan, K.Kohse-Hoinghaus. *Prog. Energy. Combust. Sci.*, **32**, 247 (2006).
37. N.M.Pogosyan, M.D.Pogosyan, S.D.Arsentiev, L.N.Strekova, L.A.Tavadyan, V.S.Arutyunov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **9**, 231 (2015) [*Хим. физика*, **34**, 29 (2015)]
38. A.В.Никитин, А.С.Дмитрук, В.С.Арутюнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2405 (2016)
39. H.H.Kung. *Adv. Catal.*, **40**, 1 (1994)
40. R.T.Pollard. In *Gas Phase Combustion in Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 17.* (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, New York, 1977. P. 249
41. D.Healy, D.M.Kalitan, C.J.Aul, E.L.Petersen, G.Bourque, H.J.Curran. *Energy Fuels*, **24**, 1521 (2010)
42. C.K.Westbrook, Y.Mizobuchi, T.J.Poinsot. *Proc. Combust. Inst.*, **30** (1), 125 (2005)
43. K.Ya.Troshin, A.V.Nikitin, A.A.Borisov, V.S.Arutyunov. *Combust. Explos. Shock Waves*, **52**, 386 (2016) [*Физика горения и взрыва*, **52** (4), 15 (2016)]
44. С.С.Иванов, М.Ю.Тарасов. *Нефтяное хозяйство*, (1), 102 (2011)
45. *Natural Gas — Extraction to End Use.* (Ed. S.B.Gupta). InTech, 2012. DOI: 10.5772/2582
46. Патент РФ 2263627 (2000)
47. M.M.Zyryanova, P.V.Snytnikov, Yu.I.Amosov, V.D.Belyaev, V.V.Kireenkov, N.A.Kuzin, M.V.Vernikovskaya, V.A.Kirillov, V.A.Sobyanin. *Fuel*, **108**, 282 (2013)
48. Патент РФ 2385897 (2010)
49. S.M.Aldoshin, V.S.Arutyunov, V.I.Savchenko, I.V.Sedov, I.A.Makaryan. *Herald Russ. Acad. Sci.*, **86**, 329 (2016) [*Вестн. РАН*, **86**, 719 (2016)]
50. R.N.Magomedov, A.V.Nikitin, V.I.Savchenko, V.S.Arutyunov. *Kinet. Catal.*, **55**, 556 (2014) [*Кинетика и катализ*, **55**, 584 (2014)]
51. V.I.Savchenko, V.S.Arutyunov, I.G.Fokin, A.V.Nikitin, I.V.Sedov, I.A.Makaryan. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **31**, 9 (2016)
52. С.М.Алдошин, В.С.Арутюнов, В.И.Савченко, И.В.Седов. *НефтеГазоХимия*, (3), 60 (2015)
53. V.S.Arutyunov, V.I.Savchenko, I.V.Sedov, I.G.Fokin, A.V.Nikitin, L.N.Strekova. *Chem. Eng. J.*, **282**, 206 (2015)
54. И.А.Макарян, П.К.Берзигияров, И.В.Седов, В.С.Арутюнов, В.И.Савченко. *Мир нефтепродуктов*, (7), 4 (2015)
55. В.С.Арутюнов, В.И.Савченко, И.В.Седов, И.А.Макарян, В.М.Шмелев, С.М.Алдошин. *НефтеГазоХимия*, (4), 19 (2014)
56. Р.Н.Магомедов. Дис. канд. тех. наук. МИТХТ, Москва, 2013
57. G.L.Agafonov, V.N.Smirnov, P.A.Vlasov. *Combust. Sci. Technol.*, **182**, 1645 (2010)
58. L.Leveles, K.Seshan, J.A.Lercher, L.Lefferts. *J. Catal.*, **218**, 296 (2003)
59. A.Beretta, L.Piovesan, P.Forzatti. *J. Catal.*, **184**, 455 (1999)
60. E.V.Kondratenko, M.Yu.Sinev. *Appl. Catal., A*, **325**, 353 (2007)
61. J.C.Mackie, J.G.Smith, P.F.Nelson, R.J.Tyler. *Energy Fuels*, **4**, 277 (1990)
62. I.Makaryan, I.Sedov, V.Savchenko. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **59**, 14 (2015)
63. L.V.Sineva, E.Yu.Asalieva, V.Z.Mordkovich. *Russ. Chem. Rev.*, **84**, 1176 (2015) [*Успехи химии*, **84**, 1176 (2015)]
64. B.Cornils, W.A.Herrmann. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Part 1.* Wiley-VCH, Weinheim, 2002. P. 1
65. G.Cavinato, L.Taviolo. *Molecules*, **19**, 15116 (2014)
66. Патент РФ 2551678 (2015)
67. Patent WO 2014209170(A1) (2014)
68. Patent US 7906699 (2011)
69. R.Franke, D.Selent, A.Börner. *Chem. Rev.*, **112**, 5675 (2012)
70. Patent EP 8058927 (1982)
71. R.M.Deshpande, M.M.Diwakar, A.N.Mahajan, R.V.Chaudhari. *J. Mol. Catal., A*, **211**, 49 (2004)
72. B.A.Rodriguez, W.J.Tenn III. *Appl. Catal., A*, **421–422**, 161 (2012)
73. D.Guido Frey. *J. Organomet. Chem.*, **754**, 5 (2014)
74. A.Behr, P.Neubert. *Applied Homogeneous Catalysis.* Wiley, Weinheim, 2012
75. Patent US 8859455 (2014)
76. Patent US 4642374 (1987)
77. Patent US 4048096 (1977)
78. Patent US 6384621 (2002)
79. G.R.Eastham, R.P.Tooze, M.K.Kilner, D.F.Foster, D.J.Cole-Hamilton. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1613 (2002)
80. Patent US 8785678 (2014)
81. G.P.Belov, E.V.Novikova. *Russ. Chem. Rev.*, **73**, 267 (2004) [*Успехи химии*, **73**, 292 (2004)]
82. Patent US 5936117 (1999)
83. C.-C.Yang, B.A.Kilos, D.G.Barton, E.Weitz, J.M.Notestein. *J. Catal.*, **319**, 211 (2014)
84. C.-C.Yang, B.A.Kilos, D.G.Barton, E.Weitz, J.M.Notestein. In *The 24th North American Catalysis Society Meeting.* Pittsburgh, PA, 2015, O-Th-301-13; https://nam.confex.com/data/extendedabstract/nam/2015/Paper_11019_extendedabstract_2699_0.pdf
85. Patent WO 2015047735 (2015)