

УДК 541.128

Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья

Н.М. ПОГОСЯН, аспирант

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 65, корп. 1).

М.Д. ПОГОСЯН, к.х.н., с.н.с.

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения (Армения, 0014, Ереван, ул. Паруйра Севака, д. 5/2).

О.В. ШАПОВАЛОВА, к.х.н., с.н.с.**Л.Н. СТРЕКОВА**, к.х.н., вед.н.с.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4).

Л.А. ТАВАДЯН, д.х.н., проф., академик НАН Республики Армения, директор

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения (Армения, 0014, Ереван, ул. Паруйра Севака, д. 5/2).

В.С. АРУТЮНОВ, д.х.н., проф., иностранный член НАН Республики Армения, завлабораторией окисления углеводородов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4).

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1).

E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

Предложены и экспериментально исследованы новые методы повышения выхода легких олефинов – этилена и пропилена – при окислительном пиролизе газового сырья. Показана принципиальная возможность прямого некаталитического получения этилена и пропилена непосредственно из метана при его подаче в продукты богатого метанового пламени.

Ключевые слова: сопряженные процессы, радикальная конверсия, пламя, окисление, метан, этилен, пропилен, олефины.

Введение

Легкие олефины относятся к числу базовых продуктов нефтехимии. По существующим прогнозам, в 2016 году мировое производство этилена достигнет 173 млн т, а мировое производство пропилена уже превышает 70 млн т в год. Постоянный рост потребности в легких олефинах в значительной степени определяется быстрым увеличением потребления полиэтилена и полипропилена и расширением сферы их технологического применения. В связи с устойчивым ростом потребления олефинов необходимы надежные источники дешевого и доступного сырья для их получения и эффективные технологии их производства.

В настоящее время основным процессом получения пропилена является

пиролиз жидкого углеводородного сырья (нафты). Однако преобладающий продукт пиролиза нафты – этилен, который все в больших объемах получают путем пиролиза непосредственно этана, выделяемого из природного газа. Поэтому проблема удовлетворения быстрорастущего спроса на пропилен обостряется. Было бы крайне желательно разработать процессы получения пропилена из более дешевого и доступного газового сырья. Но при термическом пиролизе даже этан-пропановой смеси при суммарном выходе олефинов до 66% выход пропилена составляет всего 14–22% [1], не говоря уже о пиролизе этана и метана, при котором его выход ничтожен.

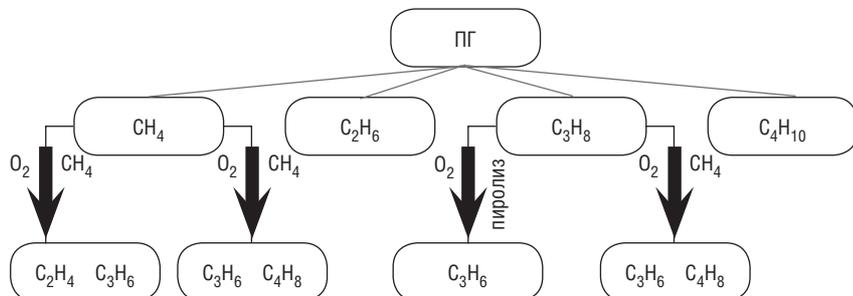
Бурное развитие газохимии в последние годы делает все более ак-

туальной проблемой получения основных нефтехимических продуктов, включая легкие олефины, не только из газообразных гомологов метана, но и непосредственно из самого метана – основного компонента природных и попутных газов. Один из наиболее популярных в последние годы подходов к решению этой проблемы основывается на каталитической окислительной конденсации метана (ОКМ) в этан и этилен [2–4]. После более чем 30-летних усилий большого числа исследователей из многих стран мира компанией Siluria Technologies недавно было анонсировано начало опытно-промышленной реализации процесса ОКМ [5]. Более реальные успехи достигнуты в реализации сложных многостадийных процессов конверсии природного газа в метанол с последующим превращением последнего на цеолитах в олефины (процесс МТО компании UOP) или пропилен (процесс МТР компании Lurgi) [6], которые уже реализованы в промышленных масштабах и сейчас активно внедряются в Китае. Возможен и более традиционный многостадийный вариант на основе превращения природного газа в синтез-газ, далее в продукты синтеза Фишера–Тропша с последующим получением олефинов путем пиролиза бензиновой фракции [7].

В данной работе исследованы альтернативные возможности получения или повышения выхода легких олефинов – этилена и пропилена – из газового сырья за счет перехода к окислительному пиролизу или сопряженному окислению различных углеводородов, например этилена и метана или этилена и пропана (рис. 1). Показана принципиальная возможность получения этилена и пропилена при введении метана в продукты богатого метанового пламени. Последний результат открывает потенциальную возможность некаталитического получения этилена и более тяжелых олефинов непосредственно из метана – основного компонента природных газов.

Рис. 1

Рассматриваемые методы получения этилена и пропилена на базе легкого углеводородного сырья: окислительный пиролиз пропана; сопряженное окисление пропана и этилена; получение пропилена при сопряженном окислении этилена и метана; взаимодействие богатого метанового пламени с метаном



Методика двухсекционного реактора

При проведении данных исследований использовали в основном две экспериментальные методики: метод двухсекционного проточного реактора, разработанный в ИХФ НАН РА [8], и методику на основе взаимодействия углеводородов с продуктами богатого плоского пламени, разработанную в ИХФ РАН. В обоих случаях применяли хроматографический анализ продуктов.

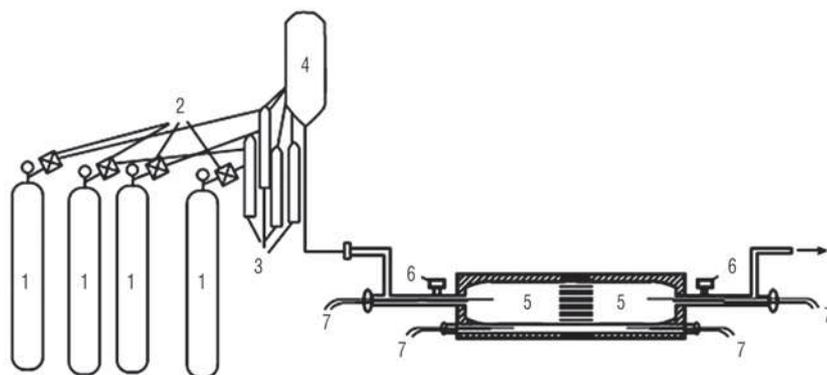
В основе методики двухсекционного реактора [8] лежит идея физического разделения и отдельного осуществления различных стадий химического процесса. При этом каждая стадия протекает при оптимальных условиях. В первой секции происходят процессы предварительной химической подготовки реакционной смеси, позволяющие значительно сократить период индукции и температуру процессов во второй секции. Этот метод успешно

применялся в ИХФ НАН РА для изучения ряда сложных процессов окислительной конверсии углеводородов [8–10]. Эксперименты проводились в проточных двухсекционных реакторах, изготовленных из кварца или нержавеющей стали (рис. 2). Реакторы представляли собой два цилиндрических объема, отделенных друг от друга перегородкой, представляющей собой пакет кварцевых трубок с внутренним диаметром 0,3 см и длиной 4 см.

Реакторы были снабжены торцевыми вводами для термопар, помещенных в предварительно пассивированные борной кислотой кварцевые чехлы. Через эти же отводы без нарушения герметичности реактора отбирали пробы для анализа продуктов реакции. В каждой секции хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными в тонкостенные кварцевые чехлы, измеряли температуру наружной поверхности и температуру газа на оси реактора. Во избе-

Рис. 2

Схема проточной установки с двухсекционным реактором:
 1 – баллоны с исходными газами; 2 – металлические вентили тонкой регулировки; 3 – масляные реометры; 4 – смеситель; 5 – реактор; 6 – выходы для отбора газов на анализ; 7 – термопары



жание гетерогенной рекомбинации радикалов поверхность чехлов обрабатывалась раствором борной кислоты. Давление во всех экспериментах поддерживалось равным атмосферному давлению в г. Ереване (650–660 торр). Более подробно методика экспериментов в двухсекционных реакторах описана в [9, 10].

Окислительный пиролиз пропана

Пиролиз углеводородного, главным образом, жидкого сырья (нафты) является в настоящее время основным источником пропилена и более тяжелых олефинов. Количество пропилена, получаемого в результате пиролиза, сильно зависит от типа сырья. Однако во всех случаях выход пропилена не превышает 14–16% масс., а преобладающим продуктом является более стабильный этилен, поэтому проблема повышения выхода пропилена более чем актуальна. Хотя сейчас активно разрабатываются методы целевого получения пропилена: каталитический пиролиз, глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, метатезис и ряд других [11], на их долю, согласно данным аналитической компании Chemical Market Associates Inc., в 2011 году приходилось лишь около 13% его мирового производства. И только к 2016 году прогнозировалось достижение доли целевых процессов в 20%.

Переход к окислительному пиролизу пропана представляется наиболее простым и логичным методом повышения выхода пропилена. Газофазный оксипиролиз легких алканов активно исследовали в последние годы [12, 13], и имеющиеся данные однозначно указывали на возможность повышения выхода пропилена за счет введения в эту систему кислорода. Поэтому в двухсекционном реакторе из нержавеющей стали марки 12Х17 с диаметром обеих секций 1,4 см и длиной секций 22 и 20 см были проведены эксперименты по изучению влияния температуры [9] и концентрации молекулярного кислорода [10] на окислительный пиролиз пропана. Время пребывания смеси во второй секции реактора во всех экспериментах составляло 2 с.

Температура в первой секции реактора во всех опытах поддерживалась равной 280 °С, а во второй секции варьировалась в диапазоне 530–820 °С. Эксперименты проводили с пропан-кислородными смесями разного состава, включая и бескислородный крекинг пропана. Во всех экспериментах образование кислородсодержащих продук-

тов (метанола, ацетальдегида, оксида этилена) было пренебрежимо мало по сравнению с этиленом и пропиленом.

Как показали результаты экспериментов, с увеличением температуры конверсия пропана быстро увеличивается. Суммарный выход этилена и пропилена слабо зависит от температуры, но при этом с повышением температуры монотонно растет выход этилена. А выход пропилена проходит через максимум при температурах около 650 °С и затем резко падает (рис. 3), что приводит к некоторому снижению суммарного выхода олефинов параллельно со снижением температуры.

Увеличение отношения $C_3H_8:O_2$ несколько повышает выход пропилена, снижая при этом выход этилена. Быстрое увеличение с ростом температуры вклада газофазных процессов приводит к снижению выхода CO_2 , который образуется преимущественно в гетерогенных реакциях на поверхности реактора [13]. Постоянное повышение выхода метана и снижение выхода CO при температурах выше 750 °С указывает на увеличение вклада в конверсию пропана реакций термического крекинга.

Введение кислорода, повышая скорость процесса, в то же время увеличивает расход пропана на образование оксидов углерода. Но для всех исследованных составов реагентов с увеличением температуры происходит быстрое увеличение отношения $([C_2H_4] + [C_3H_6])/([CO] + [CO_2])$. Причем чем меньше концентрация кислорода в исходной смеси, тем сильнее рост этого отношения с повышением температуры. Наиболее резкое увеличение этого отношения наблюдалось для смеси $C_3H_8:O_2 = 10:1$.

Принципиальное значение при конверсии пропана в олефины имеет отношение концентрации пропилена и этилена в продуктах реакции. На рис. 4 представлена зависимость этого соотношения от температуры, полученная для разных исходных составов реагирующей смеси. Для всех составов отношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ проходит через максимум, который для кислородсодержащих смесей достигается при 620–660 °С, а при пиролизе пропана – при 720–750 °С. При этом при окислительном пиролизе соотношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ заметно выше и даже превышает значение 1, что является следствием увеличения скорости окислительного дегидрирования пропана по сравнению со скоростью его термического крекинга с разрывом С–С связи. Следует также обратить внимание на то, что это максимальное

Рис. 3

Зависимость мольного выхода (моль/100 моль конвертированного пропана) метана, этана, этилена, пропилена (x2), водорода (x2), монооксида углерода и диоксида углерода от температуры реактора. $P = 650$ торр, $C_3H_8:O_2 = 4:1$, $\tau = 2$ с

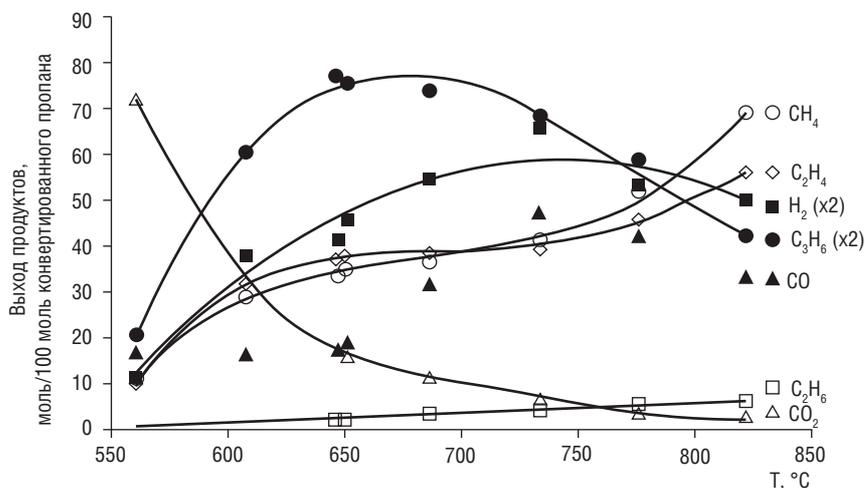
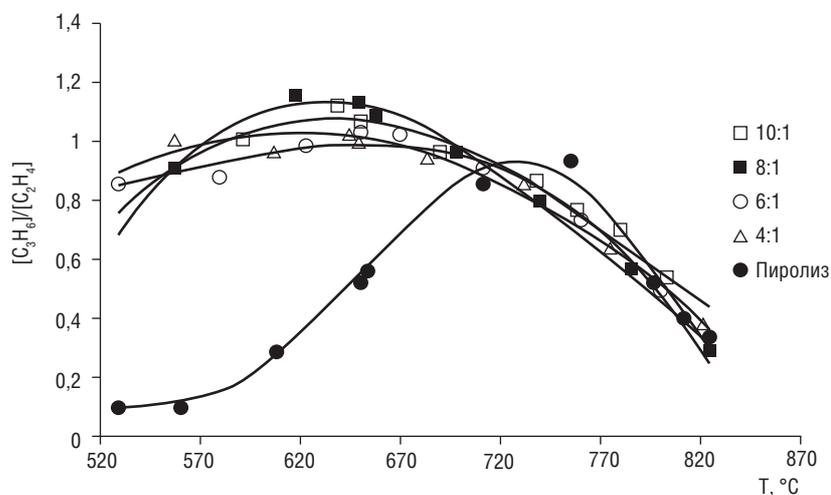


Рис. 4

Зависимость отношения выхода пропилена и этилена от температуры реактора для смесей $C_3H_8:O_2 = 10:1$ (□), $8:1$ (■), $6:1$ (○), $4:1$ (△) и пиролиза пропана (●). $P = 650$ торр, $\tau = 2$ с

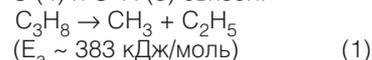


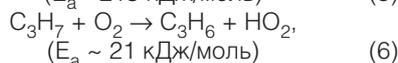
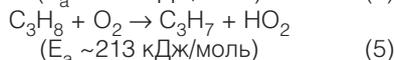
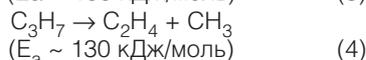
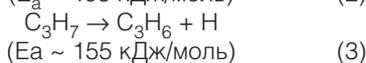
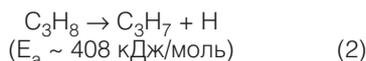
значение достигается при гораздо более низких температурах.

При температурах выше 750 °С температурная зависимость отношения $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ для всех концентраций кислорода, включая пиролиз при отсутствии кислорода, практически одинакова, что свидетельствует о преобладании при этих температурах чисто термического пиролиза. Максимального значения соотношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ достигает при концентрации кислорода ~11%, соответствующей смеси $C_3H_8:O_2 = 8:1$.

Таким образом, в диапазоне температур 530–690 °С присутствие молекулярного кислорода в ис-

ходной реакционной смеси резко увеличивает относительный выход пропилена по сравнению с выходом этилена. Ниже представлена схема основных протекающих при этом процессов. Увеличение относительного выхода пропилена скорее всего является следствием увеличения скорости образования пропильного радикала по реакции (5) и увеличения вклада в конверсию пропильного радикала реакции его окислительного дегидрирования (6) по сравнению с реакциями его термического крекинга с разрывом С–С (4) и С–Н (3) связей.





Увеличение скорости процесса в присутствии кислорода при 530–690 °С связано с более легким протеканием реакции зарождения цепей (5) по сравнению с пиролизом в отсутствие кислорода по реакциям (1) и (2).

Так как при оксипиролизе с повышением концентрации кислорода из-за образования оксидов углерода селективность образования олефинов неизбежно снижается, выбор оптимальной концентрации кислорода очень важен. На рис. 5. представлена зависимость мольных отношений продуктов окислительно й конверсии от концентрации кислорода в исходной смеси. Хотя увеличение концентрации кислорода в исходной смеси повышает конверсию пропана, при этом монотонно растет выход оксидов углерода, то есть снижается селективность образования олефинов. Максимального значения соотношение $(\text{C}_3\text{H}_6)/(\text{C}_2\text{H}_4)$ достигает при начальной концентрации кислорода примерно 11% об., которую, видимо, можно рассматривать как оптимальную.

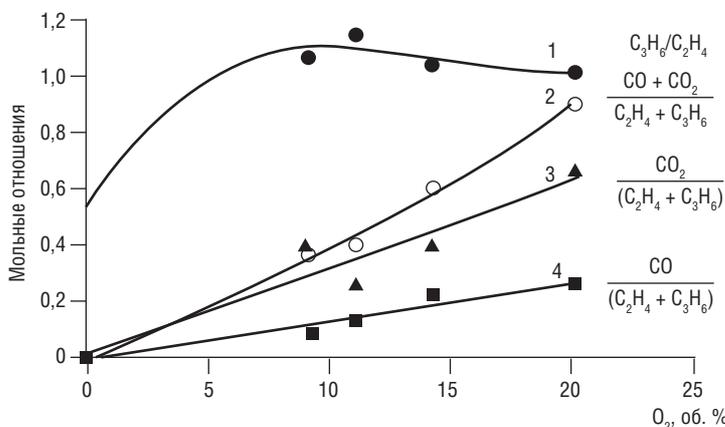
Таким образом, переход к окислительному пиролизу пропана позволяет не только повысить его конверсию и снизить температуру процесса, но и заметно, почти до значения 1,2 повысить отношение выхода пропилена к этилену, которое достигает максимума при $T \sim 620\text{--}660$ °С и концентрации кислорода $\sim 11\%$ об. Дальнейшее повышение температуры (жесткости) процесса приводит к более быстрому снижению выхода пропилена по сравнению с выходом этилена. Эти результаты позволяют рассматривать газофазный окислительный пиролиз пропана как перспективное направление повышения выхода пропилена.

Сопряженное окисление пропана и этилена

Еще одной интересной возможностью повышения выхода пропилена при окислительном пиролизе пропана может стать его совместное (сопряженное) окисление с таким относительно доступным и дешевым продуктом, как этилен. Вообще сопряженное окисление легких углеводородов можно рассматривать как одно из очень

Рис. 5

Зависимость мольных отношений продуктов окислительной конверсии от концентрации кислорода в исходной смеси:
 1 – $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, 2 – $(\text{CO} + \text{CO}_2)/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$, 3 – $\text{CO}_2/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$,
 4 – $\text{CO}/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$. $P = 650$ торр, $T = 650$ °С, $\tau = 2$ с



перспективных, хотя и малоизученных направлений развития газохимии. Главная проблема в том, что до сих пор нет надежных кинетических моделей окисления $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$ углеводородов, которые позволяли бы прогнозировать такие процессы, поэтому основным источником информации остаются достаточно трудоемкие экспериментальные исследования.

Сопряженное окисление пропана и этилена исследовали в проточных условиях при давлении $P = 660$ торр в двухсекционном кварцевом реакторе диаметром 4,5 см и с длиной секций 16 см и 17 см [14]. Время пребывания смеси во второй секции реактора составляло 4,5 с. Температура в первой секции реактора поддерживалась постоянной и равной 250 °С, а во второй варьировалась в пределах 485–780 °С. Работали с двумя наборами реагентов. В первой группе экспериментов изучали окисление пропана в присутствии азота (смеси состава $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 3:5:1$ и $4,5:8:1$), а во второй группе экспериментов изучали окисление пропана при замещении азота таким же количеством этилена (смеси состава $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 3:5:1$ и $4,5:8:1$).

С повышением температуры закономерно увеличивается конверсия как пропана, так и этилена. Присутствие этилена несколько снижает конверсию пропана, но более существенно влияет на соотношение углеродсодержащих продуктов его окисления: при его добавлении в исходную смесь увеличивается концентрация пропилена, бутана, бутенов и оксида этилена. Следует отметить, что как в присутствии, так и при отсутствии этилена в исходной смеси концентрации таких

кислородсодержащих продуктов, как метиловый спирт, уксусный альдегид, формальдегид, пренебрежимо малы.

Поскольку при окислении пропана в присутствии этилена этилен является как исходным реагентом, так и одним из продуктов реакции, представлялось интересным подобрать такие условия и такой состав смеси, при котором в ходе процесса расход этилена на образование продуктов окисления компенсировался бы его образованием при конверсии пропана. В этом случае при циклической организации процесса с промежуточным выделением продуктов (за исключением этилена) не было бы необходимости дополнительно вводить этилен в исходную смесь, поскольку его постоянное присутствие обеспечивалось бы за счет окисления более дешевого пропана.

Экспериментально было установлено, что вышеуказанное условие обеспечивается при окислении смеси с мольным соотношением реагентов $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 4,5:8:1$, то есть для выбранных условий при окислении такой смеси концентрации этилена до и после реакции практически одинаковы. Температурная зависимость концентраций продуктов окислительного пиролиза смеси состава $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 4,5:8:1$ представлена на рис. 6.

Сравнительная температурная зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена на при окислении смесей состава $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 4,5:8:1$ и $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 4,5:8:1$ представлена на рис. 7.

Хотя присутствие этилена немного снижает конверсию пропана, селективность образования пропилена при этом заметно возрастает (рис. 7). За-

Рис. 6

Температурная зависимость концентраций продуктов окислительного пиролиза смеси состава $C_2H_4:C_3H_8:O_2 = 4,5:8:1$. $P = 660$ торр, $\tau = 4,5$ с

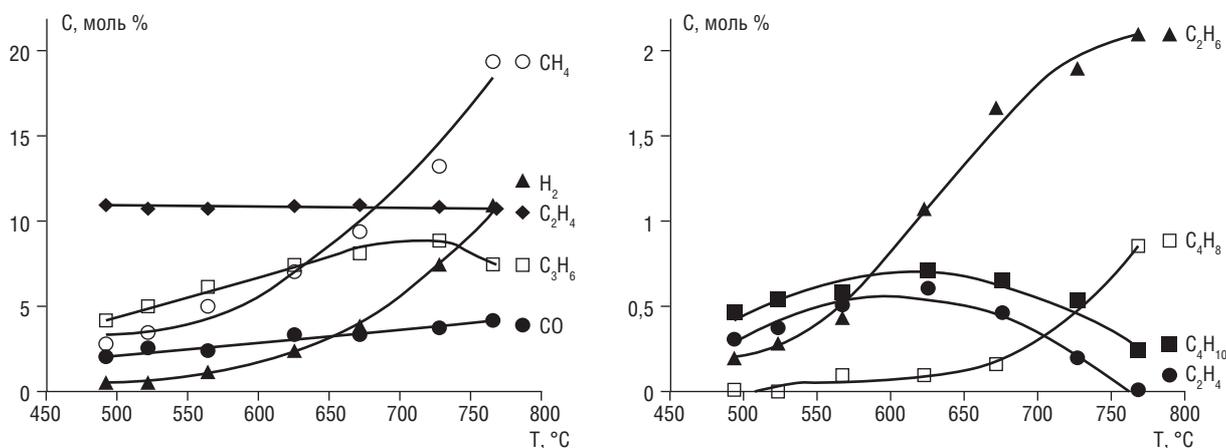
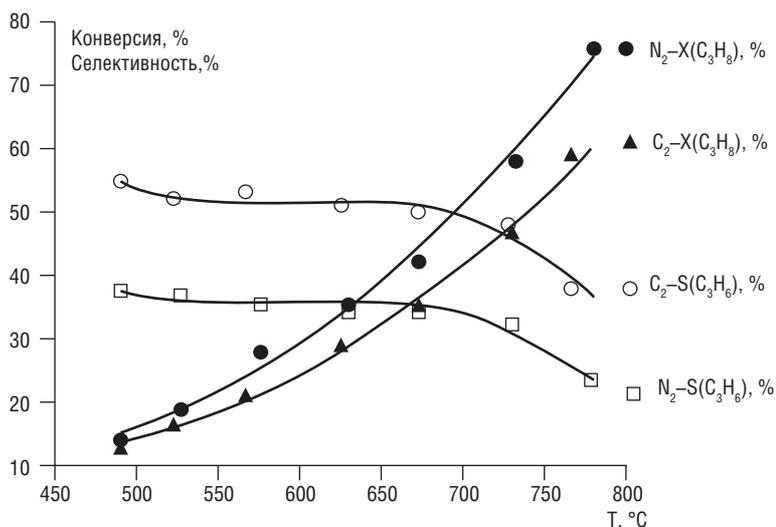


Рис. 7

Температурная зависимость конверсии пропана $X(C_3H_8)$ и селективности образования пропилена $S(C_3H_6)$ при окислении смесей состава $N_2:C_3H_8:O_2 = 4,5:8:1$ и $C_2H_4:C_3H_8:O_2 = 4,5:8:1$. $P = 660$ торр, $\tau = 4,5$ с



кономерности накопления продуктов в присутствии и при отсутствии этилена в смеси практически одинаковы, но заметно, почти в два раза повышается концентрация таких ценных продуктов, как бутилены и оксид этилена. Наиболее важный и интересный результат заключается в том, что при определенных условиях концентрация этилена до и после реакции может быть практически одинаковой, то есть фактически в процессе окисления расходуется только более доступный и дешевый пропан. Но при этом за счет присутствия этилена, который в данном случае можно рассматривать как катализатор, достигается более высокая концентрация пропилена и таких ценных продуктов, как бутилены и оксид этилена.

При температурах до $670^\circ C$ селективность образования пропилена изменяется незначительно (см. рис. 7). Но дальнейшее повышение температуры наряду с увеличением конверсии пропана приводит к снижению селективности образования пропилена в обеих смесях, что, по всей вероятности, объясняется как увеличением с повышением температуры доли пропана, превращающегося в побочных реакциях, так и увеличением скорости окисления самого пропилена.

Таким образом, окислительный пиролиз пропана в присутствии практически не расходуемого в этой реакции этилена может рассматриваться как перспективное направление создания более селективной технологии получения пропилена непосредственно из пропана. Кроме того, при совместном

получении пропилена и этилена (а это имеет место в большинстве современных процессов) частичная рециркуляция этилена может быть использована для корректировки соотношения получаемых олефинов и повышения относительного выхода пропилена.

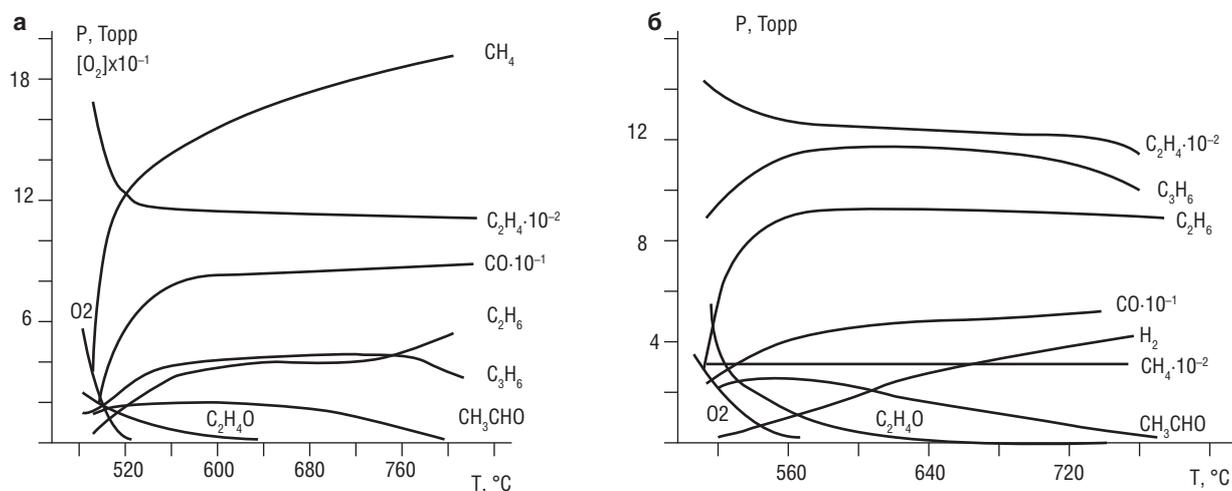
Сопряженное окисление метана и этилена как источник пропилена

Еще одним источником получения пропилена, причем из более дешевого и доступного углеводородного сырья, может стать сопряженный процесс парциального окисления смесей метана с этиленом. Принципиальная возможность повышения выхода пропилена при окислении этилена с добавками в реагирующую смесь метана была показана в свое время в серии работ сотрудников ИХФ НАН РА [15–17]. Проведенные недавно исследования совместного газофазного окисления метана и этилена в двухсекционном кварцевом реакторе позволили изучить процесс более подробно и оптимизировать его условия [18, 19]. Конструкция реактора и основные условия проведения экспериментов был аналогичны тем, которые описаны в предыдущем разделе. Проводили сравнение окисления этилена в присутствии азота и при замещении азота метаном (рис. 8).

При качественно одинаковом составе продуктов окисления обеих смесей их количественный состав существенно отличался. В продуктах окисления этилена в присутствии азота преобладает монооксид углерода, а парциальное давление остальных продуктов, таких как метан, пропилен, этан и уксусный альдегид, значительно ниже.

Рис. 8

Температурная зависимость остаточного парциального давления реагентов и парциального давления продуктов окисления газовых смесей состава а) $N_2:C_2H_4:O_2 = 4:2:1$ и б) $CH_4:C_2H_4:O_2 = 4:2:1$ ($[O_2] \cdot 10^{-1}$)

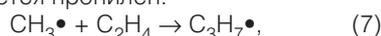


Конверсия кислорода растет с повышением температуры и при данном времени реакции при 530 °С достигает практически 100%. Повышение температуры выше 530 °С не оказывает заметного влияния на конверсию этилена, а также на парциальное давление образующихся продуктов – пропилена, этана и монооксида углерода. Это скорее всего обусловлено низкой скоростью конверсии этих соединений в отсутствие уже выработавшегося кислорода. Однако парциальное давление метана при повышении температуры монотонно растет, вероятно вследствие пиролиза этилена и промежуточных соединений. Парциальное давление ацетальдегида и оксида этилена с увеличением температуры, напротив, снижается вследствие их сравнительно высокой реакционной способности.

При замене азота на метан при температурах вблизи 530 °С остаточная концентрация реагентов несколько выше (см. рис. 8б), из чего можно сделать вывод, что замена азота метаном в этилен-кислородной смеси приводит к некоторому торможению окисления. Такое ингибирующее действие метана на окисление более тяжелых углеводородов при температурах ниже 600 °С отмечалось и в других работах [20]. Однако присутствие метана заметно повышает парциальное давление всех продуктов окисления этилена, кроме CO . Парциальное давление CO в смеси с метаном (см. рис. 8б) приблизительно в 1,5 раза ниже, чем в смеси с азотом (см. рис. 8а). Концентрация пропилена в исследованном температурном диапазоне растет с повышением температуры, в то время

как концентрация оксида этилена быстро падает. Таким образом, подбирая условия, можно оптимизировать выход того или иного продукта.

По-видимому, основная роль метана в этом процессе состоит в том, что он является дополнительным источником метильных радикалов, приводящих к увеличению парциального давления большинства продуктов реакции. Образование пропилена происходит скорее всего по реакции (7) при присоединении метильного радикала к этилену с образованием пропильного радикала, из которого затем по приведенным выше реакциям (3) и (6) образуется пропилен:



Таким образом, роль метана при окислении метан-этиленовых смесей сводится главным образом к дополнительной генерации свободных радикалов $CH_3 \cdot$, дальнейшие реакции которых приводят к образованию пропильных радикалов $C_3H_7 \cdot$ и далее пропилена, то есть получению олефина с большим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде. С этой точки зрения данный процесс выгодно отличается от традиционных, таких как дегидрирование и крекинг предельных углеводородов, в которых получают олефины с равным или меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде. В целом же механизм окисления этилена в присутствии метана, по-видимому, не сильно отличается от механизма окисления этилена, о чем свидетельствует одинаковый набор продуктов в присутствии и при отсутствии метана.

Возможность частичного превращения этилена с помощью таких дешевых

сореагентов, как метан и кислород, в более востребованный и дефицитный пропилен позволит корректировать соотношение этих базовых крупнотоннажных продуктов при их совместном производстве. В том же случае, если будет освоена промышленная технология окислительной конденсации метана в этилен [5], этот процесс может стать особенно интересным и востребованным, поскольку появится возможность конвертировать часть полученного из метана этилена с использованием того же метана в пропилен.

Активация радикального окисления легких углеводородов продуктами богатого пламени метана

Однако наиболее желанной и привлекательной целью газохимии остается разработка таких процессов, которые бы позволяли получать все основные газо- и нефтехимические продукты непосредственно из наиболее доступного, дешевого и обильного углеводорода – метана. Одним из таких процессов является окислительная конденсация метана в этан и этилен [2–5], в которой метан является источником метильных радикалов, получаемых при его каталитической активации. В то же время хорошо известно, что интенсивным источником метильных радикалов является метановое пламя, особенно если горение протекает в условиях недостатка кислорода (богатые пламена).

В настоящее время разработаны методы получения богатых пламен метана, стабилизированных поверхностью проницаемой матрицы [21, 22], которые могут рассматриваться в качестве

эффективного источника метильных радикалов, в том числе для конверсии этилена в пропилен. Поэтому для развития данного направления исследований была разработана методика, основанная на известном свойстве богатых пламен углеводородов инициировать быстрые химические превращения стабильных молекул [23].

В качестве источника метильных радикалов использовали богатое плоское пламя метана, ввод различных углеводородов в которое может привести к образованию этилена, пропилена и других ценных продуктов. Такая организация процесса могла бы стать реальным прототипом промышленной технологии получения олефинов, основанной на взаимодействии углеводородов с метильными радикалами.

Для проведения исследований использовали лабораторную установку с матричной горелкой плоского пламени, схема и общий вид которой представлены на рис. 9.

Реактор представляет собой кварцевый цилиндр (1), закрытый металлическими фланцами (3), стягиваемыми шпильками. Внутри реактора расположены матричная горелка плоского пламени (2) с системой подачи метана и воздуха, изготовленное из кварца устройство для подачи исследуемых газов, устройство поджига (15), под-

вижная термопара (11) и кварцевый пробоотборник (10). В работе использовали сетевой метан.

Изменяя соотношение метан/кислород на входе в горелку, можно регулировать количество выделяемого тепла и температуру газа в реакторе. Изменением расхода газов можно варьировать тепловыделение на поверхности матрицы и время пребывания газовой смеси в объеме реактора. Конвертируемый газ (в наших экспериментах – метан) подается в реактор через кварцевый ввод специальной конструкции. Верхняя часть кварцевого ввода выполнена в виде спирали, что позволяет подогреть подаваемый газ отходящим горячим потоком реагентов и таким образом снизить эффект охлаждения поверхности матрицы подаваемым газом. От спирали газовый поток подается по двум параллельным кварцевым трубкам к нижнему кварцевому кольцу, в котором по окружности с интервалом примерно в 1 см выполнены отверстия диаметром ~0,5 мм, направленные под углом 45° к поверхности матрицы. Отбор продуктов для хроматографического анализа осуществляется перемещаемым кварцевым капилляром, расположенным на оси реактора.

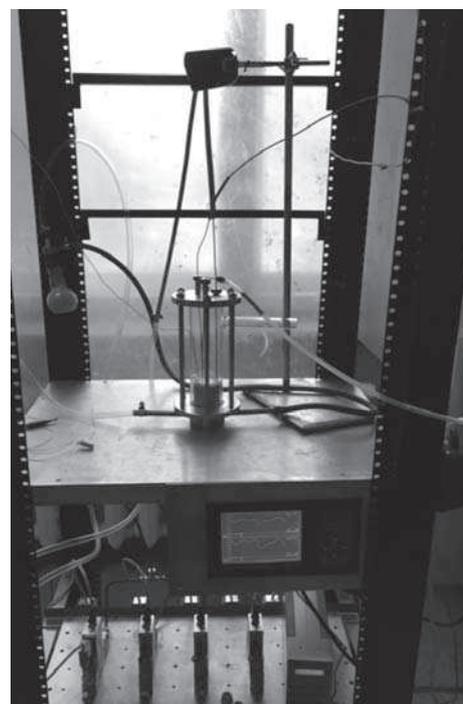
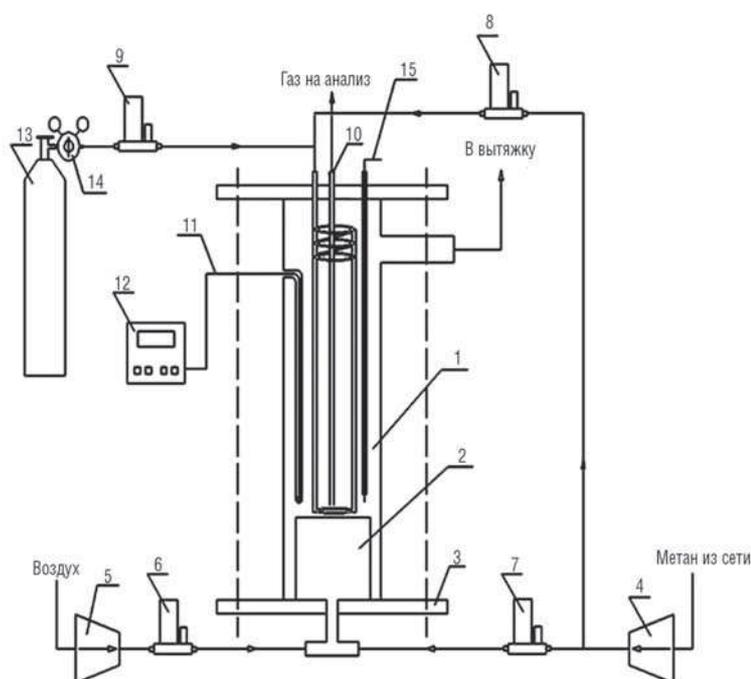
В работе использовали горелочное устройство с проницаемой для газо-

воздушной смеси плоской матрицей. Поверхность матрицы стабилизирует фронт пламени над ней, а благодаря интенсивному конвективному и радиационному теплообмену фронта пламени и поверхности матрицы она разогревается примерно до 600–800 °С. Проходящая сквозь нее газозвушная смесь разогревается примерно до этой же температуры, что приводит к значительному расширению пределов горения, позволяя организовать устойчивое горение богатых газовых смесей с высокой концентрацией радикалов. Для изготовления матрицы был испытан ряд материалов, в основном пенометаллов. Наилучшие результаты были получены при использовании пенонихрома.

В ходе экспериментов температура на поверхности матричной горелки поддерживалась в интервале от 792 до 807 °С. При этом температура газового потока над матрицей была в диапазоне от 596 до 610 °С. Это снижение температуры связано в основном с подачей сверху на матрицу дополнительного газового потока, температура которого, несмотря на его предварительный подогрев продуктами пламени, заметно ниже температуры матрицы. Давление во всех экспериментах было атмосферным. В горелочное устройство подавали по-

Рис. 9

Схема и общий вид лабораторной установки для изучения конверсии углеводородных газов в богатом пламени плоской матричной горелки: 1 – кварцевый реактор; 2 – пенометаллическая матрица для поверхностного горения метана; 3 – металлический фланец; 4 – метановый компрессор; 5 – воздушный компрессор; 6, 7, 8, 9 – регуляторы расхода газов; 10 – перемещаемый кварцевый капилляр для отбора газа на хроматографический анализ; 11 – термопара; 12 – измеритель температуры; 13 – баллон с метаном; 14 – редуктор; 15 – устройство электроподжига



токи метана и воздуха с расходом 12 и 76 мл/с соответственно. Расход дополнительного потока метана, подаваемого в продукты горения над плоской матрицей, варьировали в диапазоне от 0,36 до 2,52 мл/с.

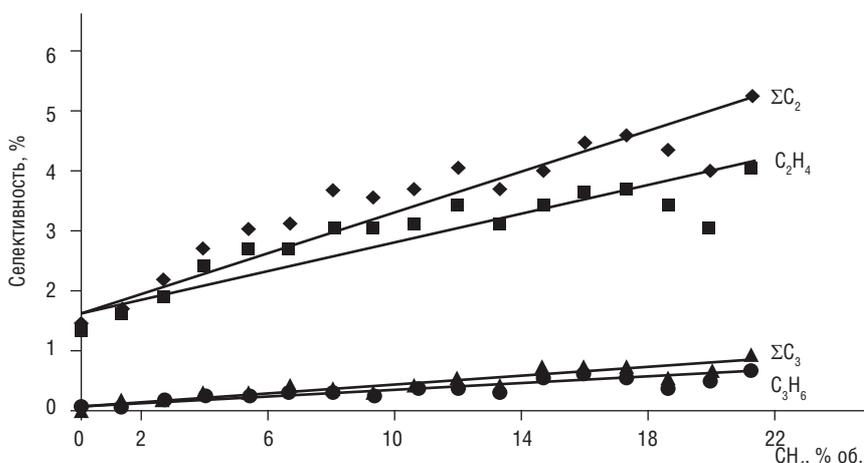
Были проведены две серии экспериментов. В первой серии при постоянном расходе метана и воздуха через матричную горелку и соответственно постоянной температуре поверхности матрицы, в поток продуктов горения подавали дополнительный поток метана в количестве от 3% до 21% относительно потока метана, подаваемого в горелку. Во второй серии для сравнения вместо дополнительного потока метана подавали такой же поток азота. В качестве основного параметра определяли селективность образования продуктов по углероду, которую рассчитывали как отношение содержания углерода в данном продукте ко всему подаваемому углероду, то есть сумме углерода в метане, поступающем в горелочное устройство и дополнительно на поверхность матрицы.

По мере увеличения дополнительного потока метана на матрицу селективность образования этилена в продуктах реакции увеличивалась почти в три раза. Также быстро росла селективность образования пропилена, который без дополнительного введения метана в продуктах горения не наблюдался. Симбатно увеличивалась селективность образования этана и пропана. Последний также не наблюдался в продуктах без введения метана над матрицей (рис. 10). Кроме того, в продуктах реакции появляются следы бутилена. С увеличением количества метана, подаваемого над матрицей, его полная конверсия (с учетом подаваемого в горелочное устройство) снижалась, но конверсия кислорода при этом всегда оставалась полной.

По нашему мнению, значительное повышение селективности этилена, а также образование пропилена и других продуктов при введении дополнительного метана над поверхностью матрицы происходит в результате взаимодействия образующихся в пламени метильных радикалов $\text{CH}_3\bullet$ с добавляемым метаном и последующих реакций. Чтобы убедиться, что образование наблюдаемых продуктов связано именно с дополнительным потоком метана над матрицей, была проведена серия экспериментов, в которой при сохранении остальных параметров процесса добавляемый метан был заменен азотом. Количество подаваемого азота, как и метана

Рис. 10

Зависимость селективности образования C_2H_4 , C_3H_6 , а также суммы C_2 и C_3 углеводородов от количества вводимого над матрицей метана (в процентах от потока метана, подаваемого в горелку)



в предыдущей серии экспериментов, увеличивали от 3% до 21% от основного потока метана, подаваемого в горелочное устройство. Эти эксперименты показали, что введение азота в пламя не приводит к изменению селективности образования продуктов горения.

Таким образом, проведенные эксперименты показали принципиальную возможность получения этилена и более тяжелых олефинов при введении метана в продукты богатого метанового пламени. Можно рассчитывать, что при введении в это же пламя этилена и более сложных углеводородов будет наблюдаться образование более высокой концентрации пропилена, а возможно, и более тяжелых олефинов. Это открывает потенциальную возможность получения этилена и более тяжелых олефинов в некаталитическом газофазном процессе непосредственно из метана – основного компонента природных газов.

Заключение

Проведенные исследования показали возможность повышения выхода пропилена в процессах пиролиза газового сырья и создания более селективных некаталитических процессов его получения. Было последовательно рассмотрено несколько возможностей. Переход от традиционного термического к окислительному пиролизу пропана позволяет значительно повысить селективность образования пропилена.

Более интересную возможность открывает совместное (сопряженное) окисление пропана и этилена. Процесс может быть организован таким

образом, что этилен в нем практически не расходуется, то есть фактически выступает в роли катализатора образования пропилена. Это позволяет рассчитывать на возможность создания высокоселективной технологии получения пропилена непосредственно из пропана, являющегося относительно дешевым и доступным сырьем, а также корректировать соотношение этилена и пропилена в процессах их совместного получения.

Показана возможность значительного повышения концентрации пропилена в продуктах при совместном (сопряженном) окислении этилена и метана. Этот процесс также позволяет корректировать соотношение этилена и пропилена при их совместном получении. Но особенно интересным и востребованным он может стать в том случае, если будет освоена промышленная технология окислительной конденсации метана в этилен, поскольку используя то же исходное сырье – метан – можно будет конвертировать часть этилена в пропилен.

Наконец, показана принципиальная возможность получения этилена и более тяжелых олефинов путем введения метана в продукты богатого метанового пламени. Этот процесс открывает потенциальную возможность прямого получения этилена, пропилена, а возможно, и более тяжелых олефинов непосредственно из метана – основного компонента природных газов.

Полученные результаты могут стать научной основой для разработки альтернативных методов получения пропилена на базе природного газа, включая его основной компонент – метан. **НГХ**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Craig R.G., Penny S.J., Schwartz W.A. // *Oil Gas J., Techn.* 1983. V. 81. № 30. P. 161.
- Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
- Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // *Успехи химии.* 2005. Т.74. № 12. С. 1216–1245.
- Sinev M.Yu., Fattakhova Z.T., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A. Kinetics of oxidative coupling of methane: bridging the gap between comprehension and description. *J. Nat. Gas Chem.* 2009, V. 18, pp. 273–287.
- Интернет-ресурс: http://siluria.com/Commercial_Applications/Our_Portfolio
- Dewaele O., Geers V.L., Froment G.F., Marin G.B. The conversion of methanol to olefins: a transient kinetic study. *Chemical Engineering Science.* 1999. V. 54, pp. 4385–4395.
- Карпов А.Б., Мещерин И.В., Лapidус А.И. и др. Оценка эффективности процесса пиролиза с использованием GTL-бензиновой фракции // *НефтеГазХимия.* 2016. № 1. С. 14–18.
- Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А. Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана // *Физика горения и взрыва.* 1976. Т. 12. № 5. С. 789–792.
- Погосян Н.М., Погосян М.Д., Арсентьев С.Д. и др. Влияние температуры на процесс окислительного крекинга пропана // *Химический журнал Армении.* 2015. Т. 68. № 1. С. 11–18.
- Погосян Н.М., Погосян М.Д., Арсентьев С.Д. и др. Влияние концентрации молекулярного кислорода на окислительный крекинг пропана // *Химическая физика.* 2015. Т. 34. № 4. С. 29–34.
- Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра // *Катализ в промышленности.* 2015. Т. 15. № 3. С. 6–19.
- Beretta, P. Forzatti, and E Ranzi. Production of Olefins via Oxidative Dehydrogenation of Propane in Autothermal Conditions. *J. Catal.*, 1999. V. 184. P. 469–478.
- Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н. Газофазный оксипиролиз легких алканов // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. С. 790–822.
- Погосян Н.М., Погосян М.Д., Арсентьев С.Д. и др. Совместное окисление пропана и этилена как источник пропилена // *Нефтехимия.* 2016 (в печати).
- Погосян М.Д., Манташян А.А. Способ получения пропилена: А. с. № 1348329, СССР. Б. И. 1986, № 40.
- Погосян М.Д., Алхазян К.Г., Манташян А.А. Способ совместного получения этилена и пропилена. А. с. № 1768570, СССР. Б. И. 1992, № 38.
- Погосян М. Дж. Окислительное превращение пропана в пропилен в присутствии метана // *Химический журнал Армении.* 2006. Т. 59. № 1. С. 12.
- Погосян Н.М., Погосян М.Дж. Совместное газофазное окисление метана и этилена // *Химический журнал Армении.* 2009. Т. 62. № 3–4. С. 316–323.
- Погосян Н.М., Погосян М.Д., Стрелкова Л.Н. и др. Влияние концентраций метана и этилена на состав продуктов их совместного окисления // *Химическая физика.* 2015. Т. 34. № 3. С. 35–39.
- Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. Влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газофазный окислительный крекинг этана // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 4. С. 413–419.
- Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., and Shapovalova O.V., Volumetric matrix burners – new way to low-scale syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014. V. 53 (5), pp.1754–1759.
- Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. и др. Новые концепции развития малотоннажной газохимии // *НефтеГазХимия.* 2014. № 4. С. 19–23.
- Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В. и др. Активация радикальной конверсии легких углеводородов продуктами богатого пламени метана // *Химическая физика.* 2016 (в печати).

NEW APPROACHES TO OBTAIN LIGHT OLEFINS FROM GAS RAW MATERIAL

Poghosyan N.M., Postgraduate

Poghosyan M.J., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS of the Republic of Armenia (5/2, Paruyr Sevak, 0014, Yerevan, Republic of Armenia).

Shapovalova O.V., Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher

Strekova L.N., Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher

Semenov Institute of Chemical Physics RAS (4, Kosygin St., 119991, Moscow, Russia).

Tavadyan L.A., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. NAS of the Republic of Armenia, Director

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS of the Republic of Armenia (5/2, Paruyr Sevak, 0014, Yerevan, Republic of Armenia).

Arutyunov V.S., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Laboratory of Hydrocarbon Oxidation

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS (4, Kosygin St., 119991, Moscow, Russia).

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (65, korp.1, Leninskiy prosp., 119991, Moscow, Russia). E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

ABSTRACT

The new methods of increasing the yield of light olefins – ethylene and propylene are proposed and experimentally investigated – at the oxidative pyrolysis of the gas. It is shown the principal possibility of direct non-catalytic reduction of ethylene and propylene directly from methane at its feed to the products of a rich methane flame.

Keywords: conjugated processes, radical conversion, flame, oxidation, methane, ethylene, propylene, olefins.

REFERENCES

- Craig R.G., Penny S.J., Schwartz W.A. *Oil Gas J., Techn.*, 1983, vol. 81, no. 30, p. 161.
- Arutyunov V.S., Krylov O.V. *Okislitel'nyye prevrashcheniya metana* [Oxidative Conversion of Methane]. Moscow, Nauka Publ., 1998. 361 p.
- Arutyunov V.S., Krylov O.V. The oxidative conversion of methane. *Uspekhi khimii*, 2005, vol. 74, no. 12, pp. 1216–1245 (In Russian).
- Sinev M.Yu., Fattakhova Z.T., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A. Kinetics of oxidative coupling of methane: bridging the gap between comprehension and description. *J. Nat. Gas Chem.*, 2009, vol. 18, pp. 273–287.
- Our Portfolio*. Available at: http://siluria.com/Commercial_Applications/Our_Portfolio.
- Dewaele O., Geers V.L., Froment G.F., Marin G.B. The conversion of methanol to olefins: a transient kinetic study. *Chemical Engineering Science*, 1999, vol. 54, pp. 4385–4395.
- Karpov A.B., Meshcherin I.V., Lapidus A.I., Zhagfarov F.G., Kondratenko A.D. Evaluating the effectiveness of the pyrolysis process using GTL-petrol fraction. *NeftGazKhimiya*, 2016, no. 1, pp. 14–18 (In Russian).
- Gukasyan P. S., Mantashyan A. A., Sayadyan R. A. Detection of high concentrations of radicals in the cold flame zone in the reaction of propane oxidation. *Fizika goreniya i vzryva*, 1976, vol. 12, no. 5, pp. 789–792 (In Russian).
- Poghosyan N.M., Poghosyan M.Dzh., Arsent'ev S.D., Tavadyan L.A., Arutyunov V.S. The effect of temperature on the process of oxidative propane cracking. *Khimicheskii zhurnal Armenii*, 2015, vol. 68, no. 1, pp. 11–18 (In Russian).
- Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsent'ev S.D., Strekova L.N., Tavadyan L.A., and Arutyunov V.S. Effect of Oxygen Concentration on the Oxidative Cracking of Propane. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, Vol. 9, No. 2, pp. 231–236.
- Lavrenov A.V., Sayfulina L.F., Buluchevskiy Ye.A., Bogdanets Ye.N. Technology for producing propylene: Today and Tomorrow. *Kataliz v promyshlennosti*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 6–19 (In Russian).
- Beretta, P. Forzatti, and E Ranzi. Production of Olefins via Oxidative Dehydrogenation of Propane in Autothermal Conditions. *J. Catal.*, 1999, vol.184, pp.469–478.
- Arutyunov V.S., Magomedov R.N. Gas-phase oxyprolysis of light alkanes. *Russian Chemical Reviews*, 2012, Vol. 81 (9), pp. 790–822.
- Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsent'ev S.D., Strekova L.N., Tavadyan L.A., Arutyunov V.S. Co-oxidation of propane and ethylene as a source of propylene. *NeftKhimiya*.
- Poghosyan M. D., Mantashev A.A. *Sposob polucheniya propilena* [A way of producing propylene]. Patent USSR, no. 1348329, 1986.
- Poghosyan M.D., Alkhazyan K.G., Mantashev A.A. *Sposob sovmeznogo polucheniya etilena i propilena* [Method of coproduction of propylene and ethylene]. Patent USSR, no. 1768570, 1992.
- Poghosyan M.D. *Khimicheskii zhurnal Armenii*, 2006, vol. 59, no. 1, p. 12 (In Russian).
- Poghosyan M.M., Poghosyan M.D. Joint gas-phase oxidation of methane and ethylene. *Khimicheskii zhurnal Armenii*, 2009, vol. 62, no. 3–4, pp. 316–323 (In Russian).
- Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Strekova L.N., Tavadyan L.A. and Arutyunov V.S. Effect of the Concentrations of Methane and Ethylene on the Composition of the Product of Their Co-oxidation. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, Vol. 9, No. 2, pp. 218–222.
- Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Peshnev B.V., Arutyunov V.S. Effects of the Gas Medium and Heterogeneous Factors on the Gas-Phase Oxidative Cracking of Ethane. *Kinetics and Catalysis*, 2013, Vol. 54, No. 4, pp. 394–399.
- Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., and Shapovalova O.V., Volumetric matrix burners – new way to low-scale syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53 (5), pp.1754–1759.
- Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Makaryan I.A., Shmelev V.M., Aldoshin S.M. The new concept of development of small-scale petrochemical gas chemistry. *NeftGazKhimiya*, 2014, no. 4, pp.19–23 (In Russian).
- Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Shapovalova O.V., Nikitin A.V., Arutyunov V.S. Activation of radical conversion of light hydrocarbon by the products of methane rich flame. *Khimicheskaya fizika*, 2016 (In Russian).