

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ*

А. С. Дмитрук¹, А. В. Никитин², Л. Н. Стрекова³, В. С. Арутюнов⁴

Аннотация: Исследовано влияние повышенного давления на окискрекинг легких алканов C_2 – C_4 в интервале температур 500–750 °С. Показано, что повышенное давление снижает температуру окискрекинга легких алканов, но с дальнейшим его увеличением этот эффект уменьшается. С повышением давления снижается температура достижения полной конверсии кислорода, однако практически не меняется максимально достижимая конверсия алкана.

Ключевые слова: природный газ; попутный газ; алканы; окискрекинг; давление

Введение

Факельное сжигание попутного нефтяного газа (ПНГ) является одной из острых проблем отечественного топливно-энергетического комплекса. Несмотря на все принимаемые меры, количество сжигаемого в факелах ПНГ остается на уровне 30%. Особенно остро эта проблема стоит для месторождений с малым дебитом, удаленных от объектов газотранспортной структуры, газоперерабатывающих заводов и крупных потребителей энергии.

Наиболее простой способ утилизации ПНГ — это использование его для выработки электроэнергии для обеспечения собственных нужд добывающих предприятий и близлежащих районов. К сожалению, в российских условиях удаленность и изолированность мест добычи от населенных пунктов и промышленных районов в редких случаях позволяет использовать весь энергетический потенциал ПНГ. Тем не менее, даже использование 20%–30% ПНГ для собственной энергетики не только заметно снизило бы объем его потерь, но и, учитывая высокую стоимость транспортировки жидкого топлива в удаленные добывающие регионы, повысило бы экономическую эффективность нефтедобычи. Однако непосредственно

* Работа выполнена в рамках Программы Отделения химии и наук о материалах РАН № 7.

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, anitadmitruk@gmail.com

²Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Институт проблем химической физики Российской академии наук, ni_kit_in@rambler.ru

³Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, strekova@bk.ru

⁴Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Институт проблем химической физики Российской академии наук, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, arutyunov@chph.ras.ru

использовать ПНГ в качестве топлива для современных газопоршневых и газотурбинных энергоустановок невозможно. Для этого необходимо предварительно удалить из него тяжелые компоненты, склонные к смоло- и сажеобразованию, а также обладающие низкой детонационной стойкостью. Физические методы выделения тяжелых фракций ПНГ технически сложны и требуют больших затрат энергии, поэтому их применение для небольших энергоустановок мощностью всего в несколько мегаватт, составляющих основной парк промышленной энергетики, экономически нерентабельно. Именно сложность выделения этих компонентов приводит к тому, что до сих пор можно повсеместно видеть, как рядом с горящими факелами ПНГ расположены дизельные электростанции, работающие на дорогом привозном дизельном топливе.

Как более простой и эффективный способ решения этой проблемы в лаборатории окисления углеводородов ИХФ РАН был разработан метод селективного окислительного крекинга (оксикрекинга) тяжелых C_{3+} компонентов ПНГ [1]. В присутствии небольшой добавки воздуха и в относительно мягких условиях некаталитического газофазного процесса он позволяет селективно превращать тяжелые алканы C_{3+} попутного газа в более легкие соединения, которые обладают более высокой детонационной стойкостью и менее склонны к смолообразованию. В основном это этилен, метан, водород и монооксид углерода.

Влияние малых добавок кислорода на термические превращения низших алканов изучали начиная с 1930-х гг. Начальный период этих работ подробно описан в монографии [2]. Однако выполненные ранее исследования [1, 3] были проведены при атмосферном давлении, что существенно повышает металлоемкость проточного реактора и при внедрении в технологическую цепочку добычи и переработки ПНГ требует дополнительных стадий компримирования и дросселирования газа. Поэтому для решения данных проблем необходимо исследовать влияние давления на процесс селективного оксикрекинга легких алканов.

Экспериментальная часть

Исследования проводили в кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм, подробно описанном в [3]. Исследование окислительного крекинга индивидуальных углеводородов C_2-C_4 проводили в области температур от 500 до 750 °С и давлении от 1 до 5 атм. Время пребывания реагентов в изотермической части реактора рассчитывалось с учетом температуры и давления и изменялось от 0,3 до 5,3 с. Давление в системе задавалось редуктором, расположенным после реактора. Концентрация углеводородов в смеси в большинстве экспериментов составляла 4,5 %(мол.), а концентрация кислорода — 2,5 %(мол.). В качестве газовой среды в большинстве экспериментов использовали азот. Для изучения влияния большой концентрации метана, который является основным компонентом природных газов, окислительный крекинг алканов C_2-C_4 проводили также в среде метана. Так как эксперименты проводили с использованием

сильно разбавленных смесей углеводородов и кислорода, условия в реакторе можно было считать близкими к изотермическим. В установившемся режиме газ на входе и выходе из реактора отбирали на хроматографический анализ.

Результаты и обсуждение

Давление наряду с температурой и временем реакции относится к основным параметрам, влияющим на характер протекания окислительных процессов.

Влияние давления на конверсию реагентов

На рис. 1 показано, как с увеличением давления в системе изменяется температурная зависимость конверсии реагентов при окислительном крекинге этана.

При атмосферном давлении заметная скорость процесса наблюдается только при температурах выше 625°C , что сопровождается резким увеличением конверсии обоих реагентов вплоть до полной конверсии кислорода и высокой конверсии этана. Небольшой, менее 50°C , температурный интервал, в котором происходит переход от едва заметной реакции к почти полному превращению кислорода, характерен для разветвлено-цепных процессов окисления.

При температурах выше температуры полного расходования кислорода темп роста конверсии этана с увеличением температуры резко замедляется, но конверсия этана с ростом температуры продолжает увеличиваться. Видимо, при этих температурах увеличение конверсии является следствием растущего вклада реакций термического крекинга и дегидрирования этана. Значительный вклад при высоких температурах этих реакций, имеющих большую энергию активации и, следовательно, более резкую температурную зависимость константы скорости,

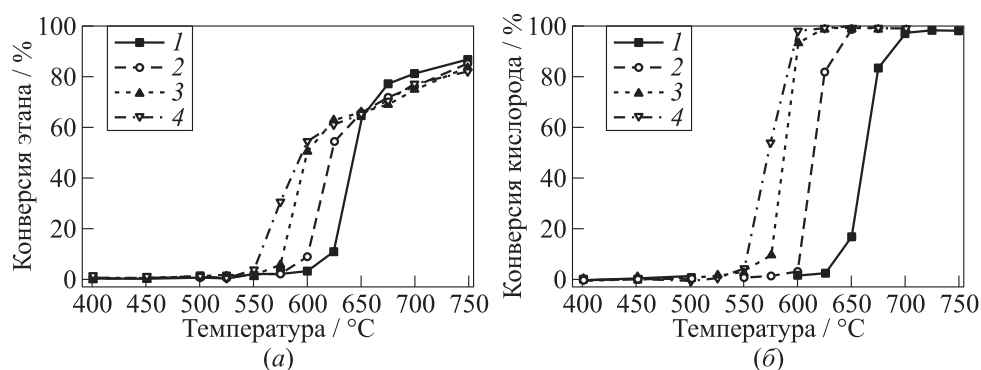


Рис. 1 Температурная зависимость конверсии этана (а) и кислорода (б) при различном давлении ($[\text{C}_2\text{H}_6] = 4,5\%$ (мол.); $[\text{O}_2] = 2,5\%$ (мол.); $t = 2$ с): 1 — 1 атм; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4 атм

приводит к уменьшению с ростом температуры ускоряющего воздействия кислорода на конверсию алкана.

Как видно из рис. 1, увеличение давления смеси приводит к снижению температуры начала быстрого роста конверсии этана и кислорода и, соответственно, температуры их полного превращения. Так, температура, при которой начинается реакция, снижается на 50 °С при увеличении давления от 1 до 2 атм. Однако эффект снижения температуры процесса с увеличением давления снижается и уже при переходе от 3 к 4 атм температура снижается менее чем на 20 °С, а при увеличении давления до 50 атм температура начала парциального окисления этана снижается всего на 150 °С [4]. При этом практически полное превращение кислорода сопровождается лишь частичной конверсией этана, величина которой понижается с увеличением начального давления системы.

На рис. 2 показана температурная зависимость конверсии реагентов окислительного крекинга н-бутана при атмосферном и повышенном давлении.

Как и при окискрекинге этана, увеличение давления в системе приводит к снижению значения температуры, необходимой для достижения глубоких конверсий алкана и кислорода. Однако важно отметить, что в отличие от этана, при окислении которого в исследуемой области температур и атмосферном давлении быстро достигалась практически полная конверсия кислорода, в случае н-бутана при температурах выше 675 °С и 1 атм, когда с заметной скоростью начинает протекать его термический пиролиз, рост конверсии и кислорода, и н-бутана замедляется. Это может быть связано с уменьшением вклада каналов расходовывания кислорода и, соответственно, замедлением роста его конверсии. В отличие от этана при окислительном крекинге алканов состава C_{3+} в исследуемой температурной области при атмосферном давлении конверсия углеводорода выше конверсии кислорода. Это объясняется вкладом процессов термического крекинга — основных стадий

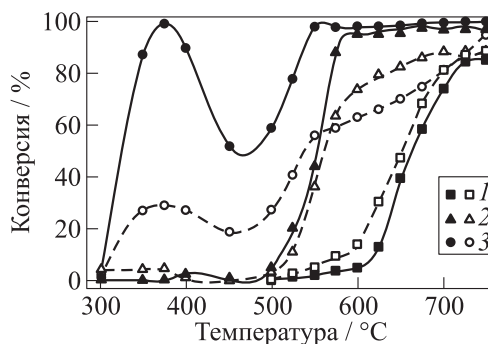


Рис. 2 Температурная зависимость конверсии н-бутана (штриховые кривые) и кислорода (сплошные кривые) при атмосферном давлении (1), давлении 3 (2) и 5 атм (3) ($[C_4H_{10}] = 4,5\%$ (мол.); $[O_2] = 2,5\%$ (мол.); $t = 2$ с)

образования олефинов и алканов с более низким числом атомов С. Кислород же в основном расходуется в процессах парциального и полного окисления с образованием преимущественно воды, СО и СО₂. Однако повышение давления системы до 3 атм заметно увеличивает предельную степень превращения кислорода, в то время как конверсия н-бутана практически не изменяется. Стоит отметить, что при увеличении давления до 5 атм при окислительном крекинге н-бутана наблюдается область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции.

Влияние давления на распределение продуктов окислительного крекинга

При окислительном крекинге С₂–С₄ алканов основными продуктами являются олефины — этилен, пропилен, бутилены, а также кислородсодержащие продукты парциального и глубокого окисления — вода, СО и СО₂.

На рис. 3 представлен график зависимости концентраций реагентов и продуктов от давления при окислительном крекинге пропана.

При атмосферном давлении в указанных условиях процесс не протекает. Повышение давления до 2,0 атм приводит к резкому увеличению скорости процесса и снижению концентрации реагентов. Кислород в данных условиях находится в недостатке, и после его практически полной конверсии при давлении 3,5 атм концентрация пропана и продуктов с увеличением давления в системе практически не изменяется.

Давление увеличивает скорость окислительного крекинга, но при этом слабо влияет на термические процессы, а селективность образования основных продук-

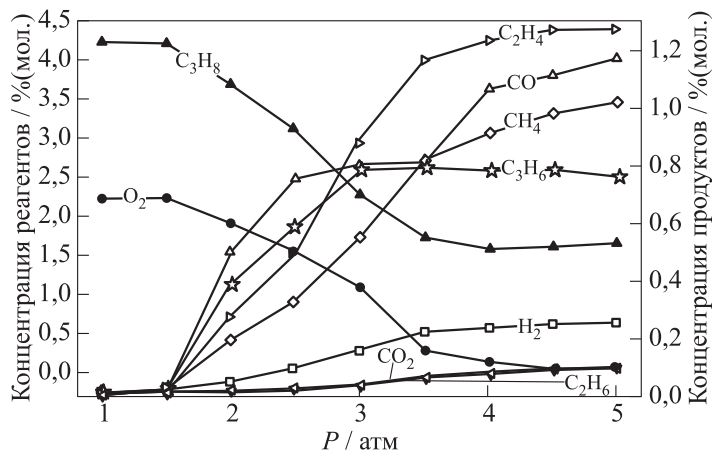


Рис. 3 Зависимости концентрации реагентов (залитые значки) и продуктов окислительного крекинга пропана (пустые значки) от давления ($T = 575\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_p = 2\text{ с}$; $[\text{O}_2] = 2,2\%$ (мол.); $[\text{C}_3\text{H}_8] = 4,2\%$ (мол.))

тов, таких как этилен, пропилен, метан, СО и вода, в области глубокой конверсии пропана с увеличением давления практически не изменяется. Повышение давления способствует увеличению конверсии реагентов, но оказывает слабое влияние на перераспределение углерода и кислорода между получаемыми продуктами.

Влияние давления на конверсию реагентов окислительного крекинга пропана в среде метана

Особый интерес представляет парциальное окисление легких *n*-алканов в среде метана, что соответствует составу реальных попутных газов. В метане отсутствуют связи С–С, более слабые чем С–Н связи, и он значительно более стабилен по сравнению с *n*-алканами C_{2+} . Но в условиях радикально-цепного превращения его более тяжелых гомологов метан нельзя рассматривать как инертный газ, так как образующиеся при окислении углеводородов C_{2+} высокоактивные радикалы неизбежно должны вовлекать метан в реакцию.

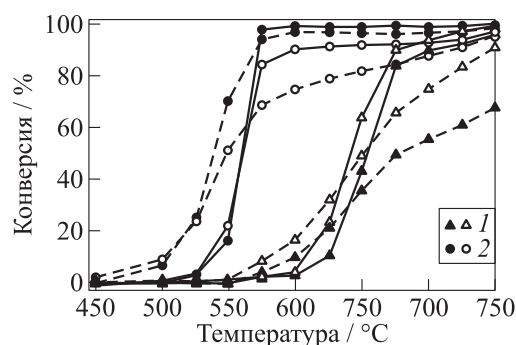


Рис. 4 Зависимость конверсии реагентов (залитые значки — O₂; пустые значки — C₃H₈) от температуры при окислительном крекинге пропана в среде азота (сплошные кривые) и метана (штриховые кривые) при давлении 1 (1) и 3 атм (2) ([C₃H₈] = 5,0 % (мол.); C₃H₈ : O₂ = 1 : 1; t_p = 2 с)

Как было показано в [5], в исследуемых условиях метан заметно ингибирует реакции окисления, но слабо влияет на процессы чисто термического крекинга. Однако с повышением давления до 3 атм эффект ингибирования исчезает (рис. 4). При окискрекинге легких алканов при повышенных давлениях ингибирование окисления метаном в области высоких температур не наблюдается.

Заключение

Повышение давления снижает температуру окискрекинга легких алканов, но с ростом давления этот эффект уменьшается. С повышением давления снижается

температура достижения полной конверсии кислорода, однако практически не меняется максимально достижимая конверсия алкана.

Литература

1. Арутюнов В. С., Магомедов Р. Н., Рахметов А. Н., Прошина А. Ю., Политенкова Г. Г. Селективный окискрекинг тяжелых компонентов попутного газа // Горение и взрыв, 2012. Т. 5. С. 116–119.
2. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. — Москва: Изд-во АН СССР, 1960. 496 с.
3. Магомедов Р. Н., Прошина А. Ю., Арутюнов В. С. Газофазный окислительный крекинг этана в атмосфере азота // Кин. кат., 2013. Т. 54(4). С. 401–412. doi: 10.7868/S0453881113040114.
4. Шевердинкин Е. В., Арутюнов В. С., Рудаков В. М., Савченко В. И., Соколов О. В. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление этана и метан-этановых смесей // ТОХТ, 2004. Т. 38(3). С. 332–336.
5. Магомедов Р. Н., Никитин А. В., Савченко В. И., Арутюнов В. С. Получение газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и СО газофазным окислительным крекингом легких алканов // Кин. кат., 2014. Т. 55(5). С. 584–593. doi: 10.7868/S0453881114050128.

Поступила в редакцию 18.12.15

PRESSURE INFLUENCE ON OXIDATIVE CRACKING OF LIGHT ALKANES

A. S. Dmitruk^{1,2}, A. V. Nikitin^{1,3}, L. N. Strekova¹, and V. S. Arutyunov^{1,2,3}

¹N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

³Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation

Abstract: The increased pressure reduces the temperature of oxidative cracking of light alkanes but with increasing pressure, this effect is reduced. High pressure decreases the temperature to reach complete conversion of oxygen; however, it virtually does not change the maximum achievable conversion of alkanes.

Keywords: natural gas; associated gas; alkanes; oxidative cracking; pressure

Acknowledgments

The work was performed in the frame of the Program of the Department of Chemistry and Material Sciences of the Russian Academy of Sciences No. 7.

References

1. Arutyunov, V. S., R. N. Magomedov, A. N. Rakhmetov, A. Yu. Proshina, and G. G. Politenkova. 2012. Selektivnyy oksikreking tyazhelykh komponentov poputnogo gaza [Selective oxycracking of heavy ingredients of associated petroleum gas]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 5:116–119.
2. Shtern, V. Ya. 1964. *Gas phase oxidation of hydrocarbons*. Oxford – London – New-York: Pergamon Press. 724 p.
3. Magomedov, R. N., A. Yu. Proshina, and V. S. Arutyunov. 2013. Gas-phase oxidative cracking of ethane in a nitrogen atmosphere. *Kinet. Catal.* 54(4):383–393.
4. Sheverdinkin, E. V., V. S. Arutyunov, V. M. Rudakov, and V. I. Savchenko. 2004. Kinetics of partial oxidation of alkanes at high pressures: Oxidation of ethane and methane–ethane mixtures. *Theor. Found. Chem. Eng.* 38:311–315.
5. Magomedov, R. N., A. V. Nikitin, V. I. Savchenko, and V. S. Arutyunov. 2014. Production of gas mixtures with regulated ratios between ethylene and carbon monoxide by the gas-phase oxidative cracking of light alkanes. *Kinet. Catal.* 55(5):556–565.

Received December 18, 2015

Contributors

Dmitruk Anna S. (b. 1992) — graduate student, M. V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation; research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; anitadmitruk@gmail.com

Nikitin Aleksey V. (b. 1988) — research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; engineer, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; ni_kit_in@rambler.ru

Strekova Ludmila N. (b. 1954) — Candidate of Science in chemistry, associate professor, leading research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; strekova@bk.ru

Arutyunov Vladimir S. (b. 1946) — Doctor of Science in chemistry, professor, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; arutyunov@chph.ras.ru