

УДК 541 128

ХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ БОГАТЫХ ПЛАМЕН

В.С. Арутюнов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация
e-mail: arutyunov@chph.ras.ru

Аннотация

Показана возможность использования плоского богатого метанового пламени в качестве химического реактора для конверсии легких углеводородов в олефины и другие продукты. Это открывает потенциальную возможность прямого некаталитического получения этилена, пропилена, а возможно, и более тяжелых олефинов непосредственно из метана – основного компонента природных газов.

Ключевые слова: природный газ, химическая конверсия, горение, пламя, матричное горение, радикалы, олефины

Введение

Идея использовать пламя как активную среду для проведения различных химических процессов давно привлекает внимание исследователей. В частности, эти вопросы активно исследовались в Институте проблем горения Республики Казахстан [1, 2]. Во-первых, это оптимальная возможность введения необходимого тепла для проведения химических процессов, идущих с поглощением энергии, без его потерь при теплопередаче и затрат на дорогостоящее теплообменное оборудование. Эти обстоятельства крайне важны для крупнотоннажных процессов переработки природного газа, наиболее дешевым источником энергии для проведения которых является горение или парциальное окисление самого природного газа. Но главное, пламя является интенсивным источником активных радикалов, промотирующих сложные радикальные процессы, протекающие при конверсии углеводородов.

К сожалению, промышленных газохимических процессов, использующих пламя в качестве активной среды для проведения химического процесса (процессов «технологического горения»), не очень много. Некоторые из этих процессов рассмотрены в обзоре [3]. В качестве примеров можно привести, прежде всего, газофазное парциальное окисление природного газа в синтез-газ, а также горение природного газа с последующей быстрой закалкой продуктов для получения ацетилена и печной способ получения техуглерода (сажи).

Процессы технологического горения используются также для получения различных твердых материалов, например, оксидов металлов.

Главные причины того, что процессы технологического горения не получили более широкого распространения в процессах конверсии природного газа в том, что, с одной стороны, концентрация радикалов в обычных стехиометрических или бедных пламенах не очень велика. А, с другой стороны, время их жизни в этих условиях слишком мало, чтобы обеспечить их эффективную транспортировку к «объекту конверсии», т.е. конвертируемым углеводородам.

Матричная конверсия метана в качестве химического источника активных продуктов и радикалов

В настоящее время нами развивается направление, связанное с использованием процессов поверхностного горения углеводородных газов в замкнутых объемных матричных горелочных устройствах для создания химических реакторов конверсии природных и попутных газов в синтез-газ [4-7], что представляется нам одним из удачных методов практического использования технологического горения. Было показано, что конверсия метана вблизи внутренней поверхности замкнутой объемной матрицы позволяет значительно расширить пределы горения богатых метановоздушных и метано-кислородных смесей

вплоть до значений коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,3$ и даже ниже ($\alpha = [O_2]/2[CH_4]$), что почти в два раза ниже богатого предела горения в обычных горелочных устройствах. Возможность организации устойчивого богатого пламени с температурой, практически оптимальной для проведения ряда процессов высокотемпературной конверсии углеводородов (900-1200 °С) и высоким со-

держанием таких реакционноспособных молекул, как H_2 и CO (Результаты некоторых экспериментов приведены в табл. 1), открывает интересные перспективы получения не только синтез-газа, но и других продуктов. В частности, в продуктах матричной конверсии метана при определенных условиях были зарегистрированы значительные концентрации этилена и ацетилена.

Таблица 1. Параметры синтез-газа, полученного при окислении метана воздухом, обогащенным воздухом и кислородом

№	[O ₂], %	α	Концентрация, %							H ₂ /CO	Конверсия, %	
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O и прочие	CH ₄		O ₂	
1	21	0,34	23,7	14,2	3,7	0,9	45,1	12,4	1,67	94,3	95,0	
2	26	0,28	29,0	15,7	3,6	0,3	40,8	10,6	1,85	98,7	95,3	
3	47,3	0,37	27,8	19,2	4,7	9,8	29,2	9,3	1,45	74,6	97,8	
4	100	0,34	44,2	25,4	6,0	12,7	0,3	11,4	1,74	78,7	99,3	

Но еще более привлекательна возможность использования богатых пламен метана, стабилизированных плоской поверхностью проницаемой матрицы, в качестве эффективного источника метильных радикалов, например, для конверсии этилена в пропилен и других процессов метилирования. Относительно большая плоская поверхность матрицы и небольшое, 1-2 мм расстояние стабилизированного фронта пламени от поверхности позволяют рассчитывать на эффективное участие образующихся радикалов не только в процессах горения, но и конверсии углеводородов, вводимых вблизи поверхности.

Получение легких олефинов как объект использования реакций в пламени

В качестве одного из наиболее перспективных направлений для использования процессов активации продуктами пламени можно рассматривать процессы конверсии газообразных углеводородов в олефины, которые относятся к числу базовых продуктов нефтехимии. По прогнозам, в 2016 году мировое производство этилена достигнет 173 млн тонн. А мировое производство пропилена уже превышает 70 млн тонн 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 пиролизом 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% [8], не говоря уже о пиролизе этана и метана, при котором его выход ничтожен. Поэтому создание экономически эффективных технологий получения пропилена и более тяжелых олефинов из легкого углеводородного сырья и, прежде всего из основного компонента природного газа - метана, имело бы большое значение для современной нефтехимии.

В принципе, нефтегазохимия уже имеет в своем арсенале процессы получения этилена и пропилена непосредственно из природного газа. Одним из популярных подходов к решению этой проблемы в последние годы был процесс каталитической окислительной конденсации метана (ОКМ) в этан и этилен [9, 10]. После более чем тридцатилетних усилий

большого числа исследователей из многих стран компания *Siluria Technologies* анонсировала начало опытно-промышленной реализации процесса ОКМ [11]. Однако более реальные успехи в реализации промышленных процессов получения олефинов из природного газа достигнуты на основе сложных многостадийных процессов (рис. 1). При этом природный газ последовательно конвертируют в синтез-газ, затем в метанол и диметиловый эфир (ДМЭ) с их последующим превращением на

цеолитных катализаторах в олефины (процесс МТО компании UOP) или пропилен (процесс МТР компании Lurgi) [12], которые уже реализованы в промышленных масштабах и сейчас активно внедряются в Китае. Предлагается и более традиционный многостадийный вариант на основе превращения природного газа в синтез-газ, далее в продукты синтеза Фишера-Тропша (синтетическую нефть) с последующим получением олефинов пиролизом бензиновой фракции [13].

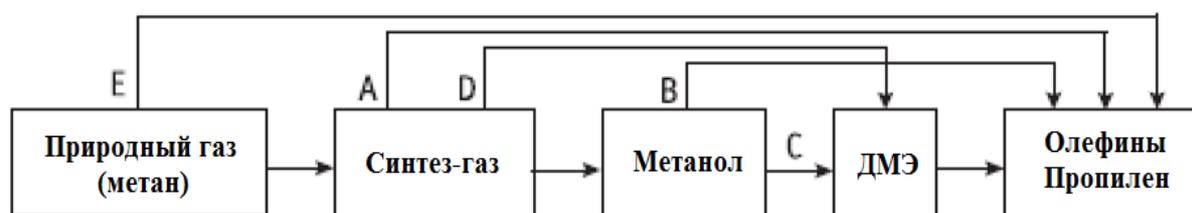
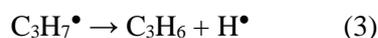
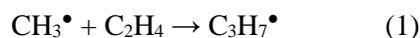


Рис. 1. Последовательность стадий современных промышленных процессов получения олефинов и пропилена из природного газа.

Столь сложные и многостадийные схемы делают актуальным поиск более простых решений для получения олефинов, прежде всего, пропилена, из природного газа.

В работах [14, 15] было показано, что при совместном окислении этилена и метана увеличение концентрации метана в смеси приводит к значительному увеличению выхода пропилена. Было сделано предположение, что в присутствии метана взаимодействие образующихся метильных радикалов с этиленом увеличивает концентрацию пропиленных радикалов, приводящих затем к образованию пропилена



Такой процесс может быть использован, например, для дополнительного регулирования соотношения этилена и пропилена при их совместном получении методами МТО или МТР.

Однако относительно медленная реакция окисления является не очень эффективным источником метильных радикалов. Гораздо более эффективным источником радикалов может быть углеводородное пламя.

Активация радикального окисления лёгких углеводородов продуктами богатого пламени метана

Одной из наиболее желанных и привлекательных целей газохимии остается разработка таких процессов, которые бы позволяли получать все основные газо- и нефтехимические продукты непосредственно из наиболее доступного, дешевого и обильного углеводорода – метана. Однако проблема активации метана – наиболее стабильного углеводорода – делает крайне сложной его конверсию в более востребованные и ценные химические соединения. Одним из эффективных методов активации метана может стать метановое пламя, являющееся интенсивным источником метильных радикалов, особенно если горение протекает в условиях недостатка кислорода (богатое пламя).

Возможность получения олефинов в пламенах водорода, метана и пропана рассматривалась в свое время в [1, 2]. Однако, как можно сделать вывод из представленных результатов, в этих работах в основном использовали деструктивный эффект температуры и присутствия атомов Н, концентрация которых достигала $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при пиролизе пропана, основными продуктами которого были этилен и пропилен. Выход продуктов сильно зависел от взаимного расположения точек подачи пропана и пламени, организованного в виде микро-

факельных горелок. В соответствии с тем, что ставилась задача оптимизировать процесс пиролиза, использовали бедное водородное пламя с соотношением $[H_2] : [O_2]$ близким к 1.

Разработанные нами методы получения богатых пламен метана, стабилизированных поверхностью проницаемой матрицы [4-6], позволяют рассматривать их в качестве эффективного источника метильных радикалов, в том числе и для конверсии этилена в пропилен по реакциям (1)-(3), т.е. для «конструктивного» направления получения более тяжелых олефинов из легкого сырья. Для данного направления исследований была разработана методика, основанная на известном свойстве богатых пламен углеводородов инициировать быстрые химические превращения стабильных молекул [16].

В качестве источника метильных радикалов использовали плоское пламя богатой смеси метана с воздухом, стабилизированное поверхностью плоской проницаемой для газозвудушного потока матрицы из пенометаллов или прессованных проволочных материалов (металловолока). Ввод различных углеводородов над поверхностью матрицы приводит 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 которой представлены на рис. 2.

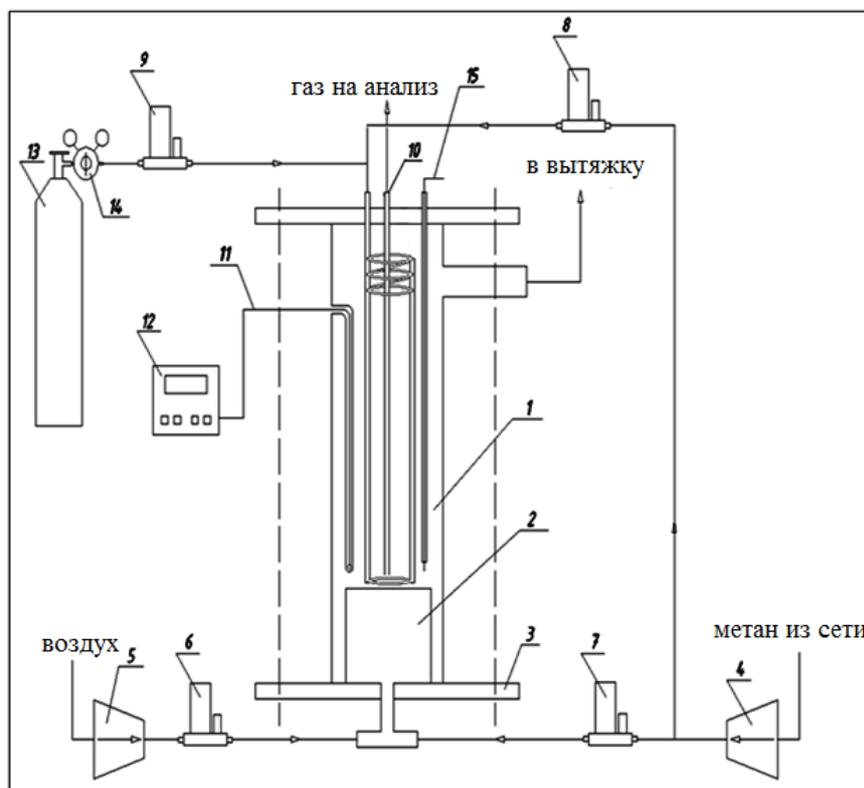


Рис. 2. Схема лабораторной установки для изучения конверсии углеводородных газов в богатом пламени плоской матричной горелки: 1 – кварцевый реактор; 2 – пенометаллическая матрица для поверхностного горения метана; 3 – металлический фланец; 4 – метановый компрессор; 5 – воздушный компрессор; 6, 7, 8, 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.

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), подвижная термопара (11) и

кварцевый пробоотборник (10). В работе использовали сетевой метан.

Изменяя соотношение метан/кислород на входе в горелочное устройство 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 в примерно 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 газовой 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 газоздушная 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 работе [16] описаны предварительные результаты, полученные при подаче в плоское пламя небольшого потока метана. В ходе экспериментов температура на поверхности мат-

ричной 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 потоки 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 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, т.е. сумме углерода в метане, поступающем как в горелочное устройство, так и дополнительно на поверхность матрицы.

По мере увеличения потока метана, подаваемого в плоское пламя на матрице, селективность образования этилена в продуктах реакции увеличивалась почти в три раза. Также быстро росла селективность образования пропилена, который без дополнительного введения метана в продукты горения вообще не наблюдался. Симбатно увеличивалась селективность образования этана и пропана. Последний также не наблюдался в продуктах без введения метана над матрицей (рис. 3). 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.

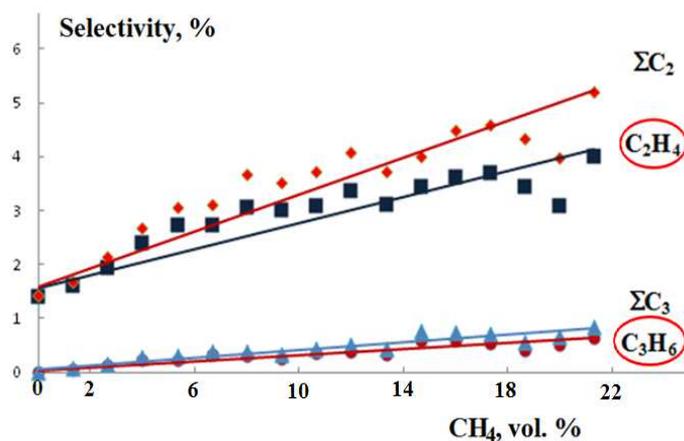


Рис. 3. Зависимость селективности образования C_2H_4 , C_3H_6 , а также суммы C_2 и C_3 углеводородов от количества вводимого над матрицей метана (в процентах от потока метана, подаваемого в горелку).

По нашему мнению, значительное повышение селективности этилена, а также образование пропилена и других продуктов при введении метана в богатое пламя над поверхностью матрицы, происходит в результате взаимодействия, образующихся в пламени метильных радикалов 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, увеличивали от 3% до 21% по отношению к основному потоку метана, подаваемого в горелочное устройство. Эти эксперименты показали, что введение азота в пламя не приводит к изменению селективности образования продуктов горения.

Таким образом, была показана принципиальная 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

Показана принципиальная возможность получения этилена и более тяжелых олефинов введением метана в продукты богатого метанового пламени. Этот процесс открывает потенциальную возможность прямого некаталитического получения этилена, пропилена, а возможно, и более тяжелых олефинов непосредственно из метана – основного компонента природных газов. Образующиеся в метановом пламени радикалы могут также инициировать и более сложные превращения более тяжелых углеводородов, что может быть использовано, например, в процессах конверсии тяжелого углеводородного сырья – одной из наиболее актуальных проблем современной нефтехимии.

Литература

1. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. М.: Химия, 1980, – 256 с.
2. Томаровская Н.П., Сагиндыков А.А., Ксандопуло Г.И. // II Всесоюзная конференция по технологическому горению. Черногоровка, – 1978. – С. 94.
3. Bockhorn H. et. al. // Chem. Ing. Techn. – 1977. – V.49. – P.883.
4. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. // Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners. Chem. Eng. J. – 2011. – V.176-177. – P.291-294.
5. Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M. // Syngas and hydrogen production from biogas in 3D matrix re-

formers. *Int. J. Hydr. Energy.* – 2012. – V.37 (19). – P.14040-14046.

6. 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). – P.1754-1759.

7. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Макарян И.А., Шмелев В.М., Алдошин С.М. // Новые концепции развития малотоннажной газохимии. *НефтеГазоХимия.* – 2014. – №4. – С.19-23.

8. Craig R.G., Penny S.J., Schwartz W.A. // *Oil Gas J., Techn.* – 1983. – V. 81 (30). – P. 161.

9. Арутюнов В.С., Крылов О.В. // Окислительная конверсия метана. *Успехи химии.* – 2005. – Т.74 (12). – С. 1216-1245.

10. 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. – P.273-287.

11. Интернет-ресурс:

http://siluria.com/Commercial_Applications/Our_Portfolio

12. 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. – P.4385-4395.

13. Карпов А.Б., Мещерин И.В., Лapidус А.И., Жагфаров Ф.Г., Кондратенко А.Д. // Оценка эффективности процесса пиролиза с использованием GTL-бензиновой фракции. *НефтеГазоХимия.* – 2016 (1). – С.14-18.

14. Погосян Н.М., Погосян М.Дж. // Совместное газофазное окисление метана и этилена. *Химический журнал Армении.* – 2009. – Т.62 (3-4). – С.316-323.

15. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Влияние концентраций метана и этилена на состав продуктов их совместного окисления. *Химическая физика.* – 2015. – Т.34 (3). – С.35-39.

16. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. // Активация радикальной конверсии лёгких углеводородов продуктами богатого пламени метана. *Химическая физика.* – 2016. (в печати).

CHEMICAL CONVERSION OF HYDROCARBONS BY PRODUCTS OF RICH FLAMES

V.S. Arutyunov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Kosygina 4, Moscow, 119991, Russia,

Annotation

The possibility to use flat rich methane flame as a chemical reactor for conversion of light hydrocarbons to olefins and other products was shown. It opens the possibility for direct non-catalytic production of ethylene, propylene, and, may be, heavier olefins from methane – the principal component of natural gas.

Key words: natural gas, chemical conversion, combustion, flame, matrix combustion, radicals, olefins

БАЙЫТЫЛҒАН ОТТЫ ЖАНУ ӨНІМДЕРІНЕ КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ

В.С. Арутюнов

Росей ғылым академиясының Н.Н.Семенов атындағы Химиялық физика институты,
Росей Федерациясы, 119991, Мәскеу қ., Косыгина к., 4

Аннотация

Жеңіл көмірсутектерді олефиндерге және басқа да өнімдерге конверсиялау үшін химиялық реактор ретінде тегіс бай метан жалынын пайдалану мүмкіндігі. Бұл этиленді, және ауыр олефиндерді табиғи газдардың негізгі құрамдас бөлігі болып табылатын метандан тікелей емес каталитикалық өндіріс үшін әлеуетті ашады.

Түйінді сөздер: табиғи газ, химиялық конверсия, жану, жалын, матрицаның жануы, радикалдар, олефиндер