

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.126

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ПРОПАНА В ПРОТОЧНОМ  
ЛАБОРАТОРНОМ РЕАКТОРЕ

© 2022 г. А. С. Паланкочева<sup>1, 2\*</sup>, А. А. Беляев<sup>1</sup>, В. С. Арутюнов<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: anitadmitruk@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2021;

после доработки 17.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

В работе представлены результаты экспериментов по окислительному крекингу пропана при давлении 1–2 атм и умеренных температурах ( $T \leq 1000$  К) в реакторе лабораторного масштаба. В качестве газов-разбавителей использовали азот и метан. Проведен анализ кинетических моделей для описания исследуемого процесса. Показана необходимость учета гетерогенных реакций на поверхности реактора. Введение в кинетическую модель дополнительных стадий, учитывающих гетерогенные реакции на поверхности реактора, позволяет получить практически количественное согласие расчетов с экспериментальными результатами.

**Ключевые слова:** природный газ, пропан, окислительный крекинг, кинетическое моделирование, гетерогенные реакции.

**DOI:** 10.31857/S0207401X22060097

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к газохимическим процессам переработки природного газа и его отдельных компонентов стимулирует разработку более надежных кинетических моделей для описания этих процессов, протекающих в области умеренных температур ( $T \leq 1000$  К). Пока число моделей, более менее достоверно описывающих окисление ближайших гомологов метана (в том числе пропана) в области умеренных температур, невелико. Многие представленные в литературе модели, содержащие в своем составе блок реакций окисления пропана, создавались для экспериментальных условий, существенно отличающихся от исследуемой в данной работе области. С целью анализа применимости наиболее популярных литературных моделей для описания процессов окисления и крекинга пропана в области умеренных температур в работе были проведены экспериментальные исследования окислительного крекинга (оксикрекинга) пропана в проточном лабораторном реакторе и их кинетическое моделирование на основе наиболее современных литературных механизмов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по окислительному крекингу пропана проводили в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм. Начальное соотношение пропан/кислород было в диапазоне ~1–3. Длина реактора составляла 350 мм, внутренний диаметр – 14 мм. Отношение площади внутренней поверхности реактора к его объему в рабочей части с учетом поверхности карманов для термопар составляло  $5.4 \text{ см}^{-1}$ . Время пребывания газовой смеси в реакторе было постоянным и составляло  $(2.02 \pm 0.05)$  с. Реактор нагревался тремя независимыми электронагревателями, что позволяло поддерживать постоянный профиль температуры в высокотемпературной зоне реактора, длина которой составляла 200 мм. Используемая лабораторная установка более подробно описана в работах [1–5], продолжением которых является данная работа.

В экспериментах использовали следующие газы: кислород повышенной чистоты (99.7%), азот особой чистоты первого сорта (99.999%), гелий марки “А” (99.995%), пропан чистый (99.99%). В качестве газовой среды использовали азот и метан. Анализ газовых смесей на входе и выходе реактора осуществляли с помощью газового хрома-

тографа марки “Кристалл 5000” производства компании Хроматек (Россия), оснащенного тремя детекторами: одним пламенно-ионизационным (ПИД) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП). На ДТП 1 определяли наличие  $H_2$  (газ-носитель – аргон), на ДТП 2 – наличие  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CO$  (газ-носитель – гелий), наличие углеводородов определяли на ПИД (газ-носитель – гелий).

### КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА ПРОПАНА

Для моделирования было отобрано несколько кинетических моделей, которые могли бы претендовать на описание процесса окисления пропана в области умеренных температур: UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism (далее – UBC) [6], Methane/Propane oxidation mechanism (далее – Methane/Propane) [7],  $C_1$ – $C_3$  San Diego Mechanism (далее – San Diego) [8],  $C_1$ – $C_5$  Alkane oxidation mechanism (далее –  $C_1$ – $C_5$ ) [9], Butan NUIGALWAY (далее – Butan NUI) [10–14], HEXANE NUIGALWAY (далее – HEXANE NUI) [15], HEPTANE NUIGALWAY (далее – HEPTANE NUI) [16], Natural gas to/including  $C_5$  (2007/08) HIGH (далее – NG HIGH), Natural gas to/including  $C_5$  (2007/08) LOW (далее – NG LOW) и Natural Gas (далее – NG) [17], Natural gas to/including  $C_5$  (2010) (далее – NG3) [5–9],  $C_1$ – $C_{16}$  HT + LT +  $NO_x$  mechanism (далее Ranzi) [18] и NUIGMech 1.1. (далее – NUIGMech) [19, 20]. Стоит отметить, что довольно известный механизм GRI-Mech 3.0 [21] нами для моделирования не использовался ввиду сильных отличий экспериментальных условий, на которых базировалась его разработка, от условий, рассматриваемых в данной работе. В табл. 1 даны краткие характеристики рассматривавшихся механизмов.

Все представленные выше механизмы разработаны для описания процессов окисления легких углеводородов и вследствие этого имеют в своем составе блок окисления пропана. Механизмы серии AramcoMech не рассматривались, так как на них основаны другие механизмы, подробно рассмотренные в данной статье.

Кинетическое моделирование проводили с использованием моделей окисления легких углеводородов в области умеренных температур, указанных в табл. 1. Данные модели были отобраны из представленных в литературе по критерию наличия в них блока  $C_3$  и схожести условий экспериментов, в которых проводилась валидация данных моделей, с условиями данной работы. Стоит отметить, что все рассматриваемые модели разработаны исключительно для газофазных процессов и в них не учитываются реакции на поверхности реактора, важность которых была показана нами в работе [26].

Согласно изложенному в работе [27], окисление легких алканов протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей в результате образования пероксида водорода  $H_2O_2$ , образующегося в результате взаимодействия пероксидного радикала  $HO_2^{\bullet}$  с алканом, с последующим разложением пероксида водорода на гидроксильные радикалы  $OH^{\bullet}$ . Необходимость учета гетерогенных процессов при окислении этана, а следовательно, и других легких алканов, была обоснована в работе [26]. Там же была дана методика такого учета, в том числе расчета коэффициентов аккомодации  $\gamma_i$  для взаимодействия соответствующих молекул с кварцевой поверхностью реактора. Поэтому механизм NUIGMech, показавший при предварительном анализе наилучшую описательную способность, был дополнен тремя гетерогенными реакциями с участием радикалов  $HO_2^{\bullet}$  и молекул  $H_2O_2$ ,  $CO$ , которые обеспечивают превращение на поверхности реактора пероксидных радикалов и пероксида водорода в молекулы воды и кислорода, а монооксида углерода – в диоксид углерода (табл. 2). При этом полагали, что образующиеся на поверхности реактора продукты  $H_2O$ ,  $O_2$  и  $CO_2$  в результате десорбции практически мгновенно по сравнению с характерными временами изменения газофазных концентраций  $HO_2^{\bullet}$ ,  $H_2O_2$  и  $CO$  возвращаются в газовую фазу.

Расчет соответствующих констант скорости и коэффициентов аккомодации частиц на поверхности для описания экспериментальных результатов по окислению пропана в кварцевом реакторе проводили по методике, описанной в работах [26, 28]. Моделирование проводили в программной среде российского программного комплекса CWB 4.3 [29] на модели изотермического реактора идеального вытеснения (Plug-flow Reactor). В табл. 2 приведены кинетические параметры рассматриваемых гетерогенных процессов для трехпараметрической формы уравнения Аррениуса:

$$k = AT^B \exp(-E/RT).$$

Значения коэффициентов аккомодации частиц на поверхности реактора,  $\gamma_i$ , для трех указанных в табл. 2 гетерогенных реакций, были подобраны согласно методике, описанной в [26]:  $\gamma(HO_2) = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\gamma(H_2O_2) = 1.1 \cdot 10^{-4}$ ,  $\gamma(CO) = 6.7 \cdot 10^{-8}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

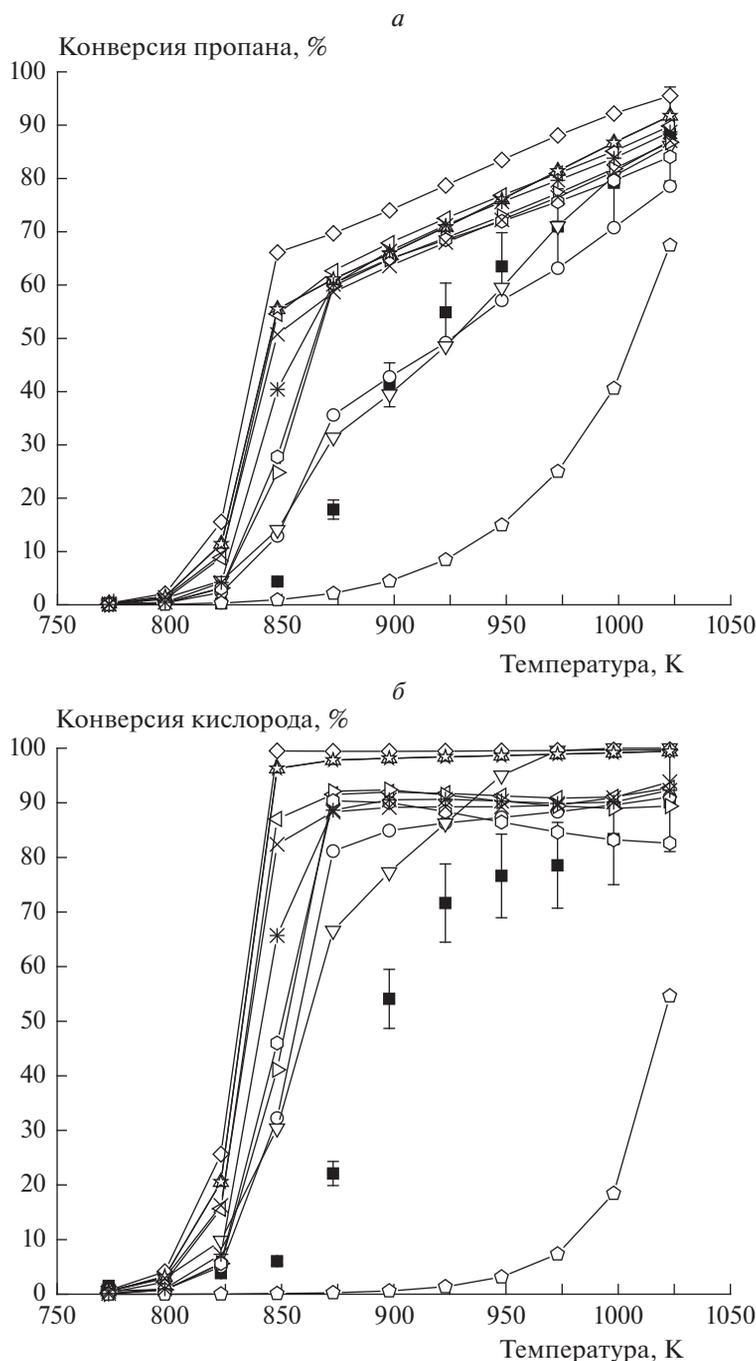
Полученные в работе экспериментальные температурные зависимости изменения концентрации реагентов и основных продуктов окисления пропана на выходе из реактора представлены на рис. 1–3. Там же представлены результаты моде-

Таблица 1. Кинетические модели окисления пропана

Механизм	Число стадий/частиц	Условия применимости	Примечание
UBC	55/278	$P = 15.79-39.48$ атм $T = 900-1600$ К	за основу взят механизм GRI-Mech, дополненный реакциями, связанными с образованием метилперокси, этилперокси и пропилперокси радикалов
Methane/Propane	38/190	$P = 5.3-31.4$ атм $T = 1042-1585$ К	показана важность реакций $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ , $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ и $\text{CH}_3^\bullet + \text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet$ при описании кинетики процесса
San Diego	40/235	$P = 0.5-50$ атм $T = 500-2500$ К	включен блок реакций для $\text{C}_4$
$\text{C}_1-\text{C}_5$	293/1588	$P = 7.9-29.61$ атм $T = 630-1550$ К	
BUTAN NUI	289/1580	$P = 1-30$ атм $T = 630-1598$ К	
HEXANE NUI	913/4150	$P = 1-29.61$ атм $T = 530-1365$ К	в основе – механизм AramcoMech 1.3 [22]; рассмотрены альтернативные реакции изомеризации пероксилалкилгидропероксидных радикалов, что привело к более детальному описанию этого типа промежуточного продукта
HEPTANE NUI	1268/5336	$T = 500-1412$ К $P = 1-37$ атм	подмеханизм $\text{C}_0-\text{C}_4$ из AramcoMech 2.0 [23, 24]
NG HIGH	137/821	$P = 1-30$ атм $T = 1050-1600$ К	радикалы $i-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ и их последующие низкотемпературные реакции не включены в модель
NG LOW	289/1580	$P = 1-30$ атм $T = 720-1050$ К	
NG3	230/1328	$P = 1-30$ атм $T = 630-1598$ К	в основе – NG, NG HIGH и NG LOW
Ranzi	250/8000	$P = 1-20$ атм $T = 300-2200$ К	включает блоки: $\text{C}_1-\text{C}_4$ , эталонные топливные алканы (н-гептан, изооктан, н-декан, н-додекан), циклоалканы (циклогексан и метилциклогексан) и ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и этилбензол); кислородсодержащие топлива из спиртов, изомеров $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , простых эфиров (диметилловый эфир и этилтретбутиловый эфир) и метиловых эфиров вплоть до метилдеканата
NUIGMech	2746/11270	$P = 1-40$ атм $T = 689-2615$ К	в основе – AramcoMech 3.0 [25]

Таблица 2. Гетерогенные реакции, включенные в механизм окисления пропана

Реакция	$A, \text{c}^{-1}$	$B$	$E, \text{кал/моль}$
$\text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_{2s}$	$2.97 \cdot 10^{-2}$	1.13	509.0
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2s}$	$3.76 \cdot 10^{-1}$	0.50	320.0
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_s$	$2.49 \cdot 10^{-4}$	0.50	0.0

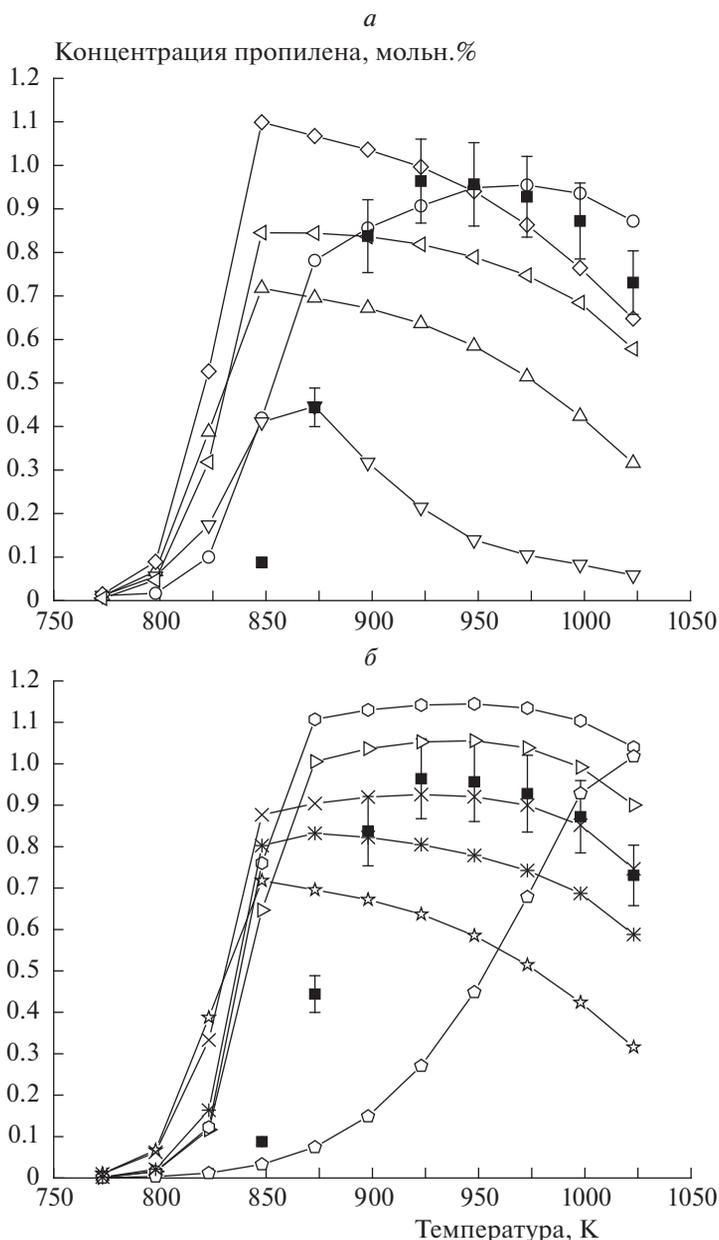


**Рис. 1.** Температурная зависимость конверсии пропана (а) и кислорода (б) при  $P = 1$  атм,  $[C_3H_8]_0 = 5.6\%$ ,  $[O_2]_0 = 1.9\%$ , газ-разбавитель – азот; ■ – экспериментальные значения, ○ – San Diego, △ – Methane/Propane, ▽ – UBC, ◇ – Ranzi, ◁ – Butan NUI, ▷ – Heptane NUI, ◻ – Hexane NUI, ☆ – NG, ◊ – NG High, ✕ – NG Low, ✖ – NG3.

лирования на основании различных литературных механизмов, указанных в табл. 1.

Рисунок 1а показывает, что практически все модели дают заниженное примерно на 25–50 К значение температуры начала быстрого изменения

конверсии пропана при атмосферном давлении. Модели UBC и San Diego точнее других описывает данную температурную зависимость, однако при описании температурной зависимости конверсии кислорода адекватность и этих моделей низкая (рис. 1б). Модель NG HIGH заметно выбивается из



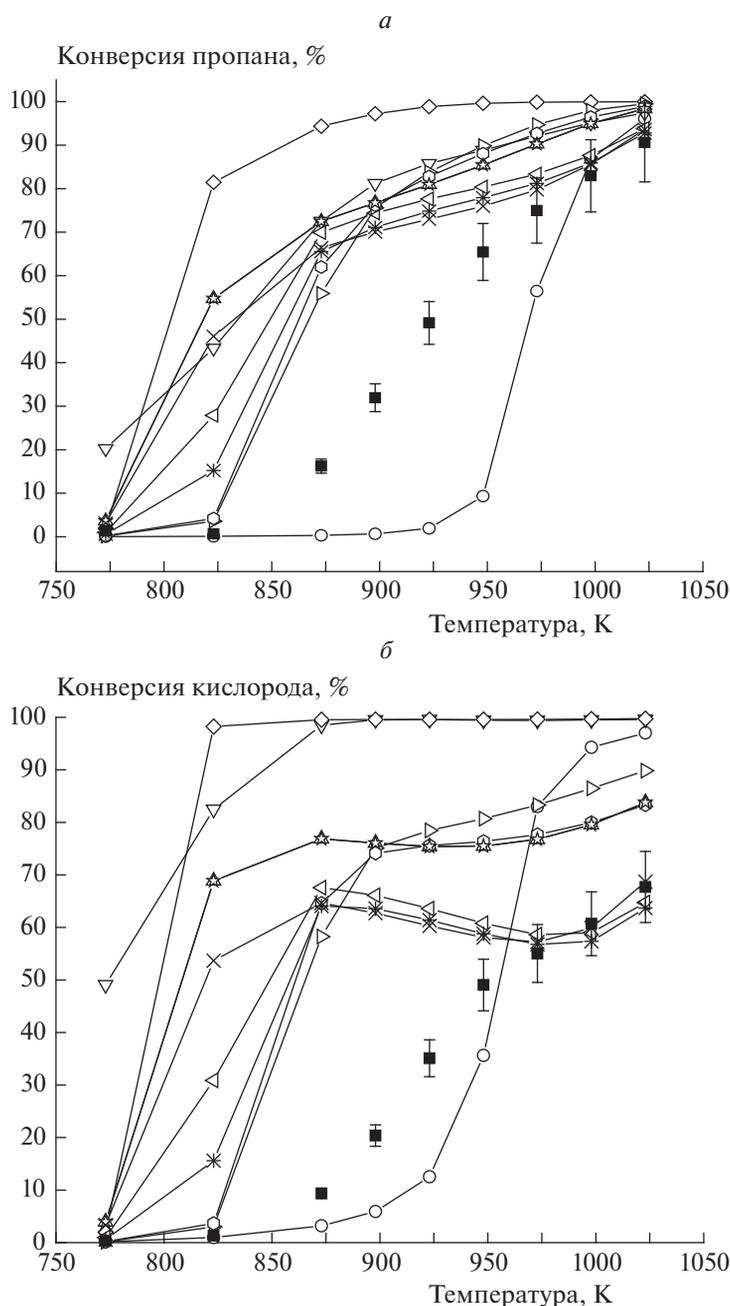
**Рис. 2.** Температурная зависимость концентрации пропилена при окислительном крекинге пропана и  $P = 1$  атм,  $[C_3H_8]_0 = 5.6\%$ ;  $[O_2]_0 = 1.9\%$ , газ-разбавитель – азот. Обозначения те же, что и на рис. 1.

общей тенденции, что еще раз указывает на необходимость учета радикалов  $i-C_4H_9O_2$  и их последующих низкотемпературных реакций при моделировании таких процессов.

Одним из наиболее важных параметров оксикрекинга пропана является максимально достигаемая концентрация пропилена. Практически все модели показывают, что максимум концентрации пропилена достигается в области температур 825–850 К (рис. 2). В случае моделей HEXANE NUI, HEPTANE NUI, NG LOW и San Diego температура, при которой наблюдается концен-

трационный максимум, соответствует ~873 К, что ниже экспериментального значения на ~50 К. Модели UBC, NG и NG3 к тому же показывают слишком низкую концентрацию пропилена. Модель NG HIGH снова выпадает из общей тенденции, в связи с чем было принято решение ее более не использовать при проведении последующих расчетов.

Большой практический интерес представляет оксикрекинг пропана в среде метана – основного компонента природного попутного газа. На рис. 3 представлены результаты моделирования данно-

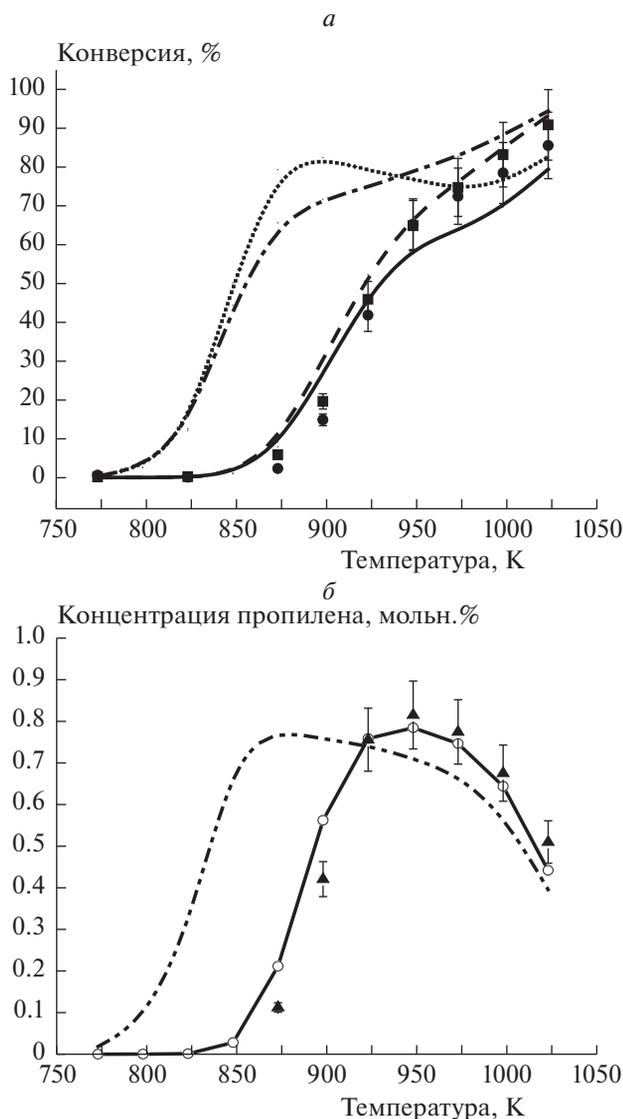


**Рис. 3.** Температурная зависимость конверсии пропана (а) и кислорода (б) в среде метана при  $[C_3H_8]_0 = 5.02\%$ ,  $[O_2]_0 = 2.48\%$ ,  $P = 1$  атм, газ-разбавитель – метан. Обозначения те же, что и на рис. 1.

го процесса с использованием моделей из табл. 1. Расчеты по всем моделям дают более низкую температуру начала реакции по сравнению с экспериментальными значениями, как и в работе [26], что подтверждает необходимость учета процессов на поверхности реактора.

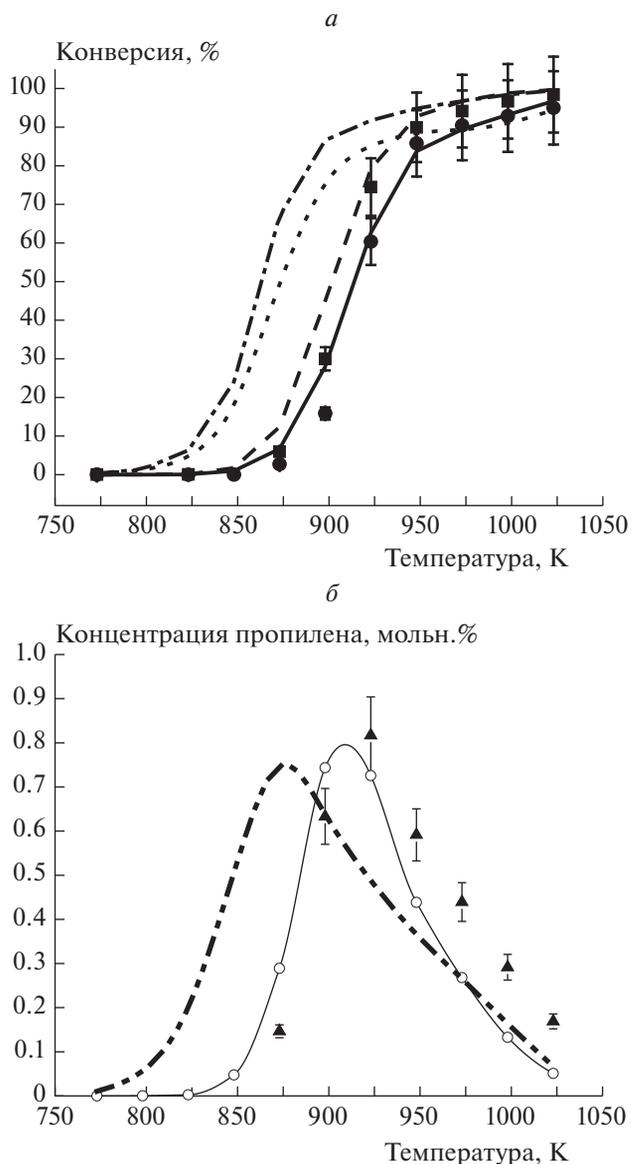
В соответствии с полученными результатами наиболее адекватная из рассмотренных нами моделей – NUIGMech была дополнена тремя указанными в табл. 2 гетерогенными стадиями с приве-

денными там же параметрами. На рис. 4 представлено сопоставление экспериментальных результатов с результатами моделирования оксикрекинга пропана по модели NUIGMech, дополненной гетерогенными стадиями, и без них. Результаты моделирования с учетом гетерогенных реакций достаточно хорошо, фактически количественно, описывают экспериментальные результаты, что является весомым аргументом в пользу необходимости учета гетерогенных реакций в реакторах лабораторного масштаба.



**Рис. 4.** Температурная зависимость конверсии пропана и кислорода (а) и максимальной концентрации пропилена (б) при окислительном крекинге пропана. Символы – экспериментальные результаты: ■ – пропан, ● – кислород, ▲ – пропилен; линии – результаты моделирования по модели NUIGMech без гетерогенных стадий: штрих-пунктирная кривая – пропан, точечная – кислород, штриховая с двумя точками – пропилен; результаты моделирования по модели NUIGMech, дополненной гетерогенными стадиями: штриховая кривая – пропан, сплошная – кислород, —○— – пропилен;  $[C_3H_8]_0 = 4.59\%$ ,  $[O_2]_0 = 2.49\%$ ,  $P = 1$  атм, газ-разбавитель – азот.

Аналогичные результаты для другого значения начального соотношения пропан/кислород представлены на рис. 5. И в этом случае результаты моделирования с использованием модифицированного путем добавления гетерогенных стадий механизма NUIGMech количественно согласуются с экспериментальными результатами.



**Рис. 5.** То же, что и на рис. 4, при  $[C_3H_8]_0 = 4.65\%$ ,  $[O_2]_0 = 5.05\%$ .

Таким образом, при дополнении газофазного механизма NUIGMech реакциями, описывающими наиболее важные гетерогенные процессы на поверхности реактора, расчетная температура начала быстрого роста конверсии реагентов повышается на ~50 К, что позволяет количественно согласовать расчеты с экспериментами. Учет гетерогенных процессов с участием других радикалов ( $H^*$ ,  $OH^*$  и др.), играющих важную роль в газофазном механизме окислительного крекинга, так же как и при окислительном крекинге этана [26], не оказывал заметного влияния на результаты, видимо, из-за значительно более высокой скорости газофазных процессов с их участием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ большой группы кинетических моделей окисления пропана в области умеренных температур ( $T \leq 1000$  К) показал, что наиболее современные модели, такие как NUIGMech, способны качественно описывать данный процесс. Однако количественно описание процесса в условиях лабораторных реакторов с высоким отношением площади внутренней поверхности реактора к его объему требует учета гетерогенных процессов, протекающих на поверхности реактора. Учет этих процессов с кинетическими параметрами, определяемыми согласно методике, предложенной в работах [26, 28], позволяет получить количественное, с точностью до погрешности эксперимента, согласие результатов моделирования с экспериментальными результатами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований и Комитетом по науке Республики Армения в рамках научного проекта № 20-53-05001.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A. Yu., Strekova L.N. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.009>
2. Арутюнов В.С., Дмитрук А.С., Никитин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 10. С. 2405; <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1597-3>
3. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 401; <https://doi.org/10.7868/S0453881113040114>
4. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413; <https://doi.org/10.7868/S0453881113040126>
5. Дмитрук А.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 9. М.: Торус Пресс, 2016. № 3. С. 21.
6. Huang J., Bushe W.K. // Combust. and Flame. 2006. V. 144. P. 74; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.06.013>
7. Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S. et al. // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 447; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.034>
8. Prince J.C., Treviño C., Williams F.A. // Combust. and Flame. 2017. V. 175. P. 27; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.06.033>
9. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J. et al. // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1521; <https://doi.org/10.1021/ef9011005>
10. Healy D., Kopp M.M., Polley N.L. et al. // Ibid. № 3. P. 1617; <https://doi.org/10.1021/ef901292j>
11. Donato N., Aul C., Petersen E. et al. // J. Eng. Gas Turbine Power. 2010. V. 132. № 5. P. 051502; <https://doi.org/10.1115/1.3204654>
12. Healy D., Donato N.S., Aul C.J. et al. // Combust. and Flame. 2010. V. 157. № 8. P. 1526; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.01.016>
13. Healy D., Donato N.S., Aul C.J. et al. // Ibid. P. 1540; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.01.011>
14. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J. et al. // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1521; <https://doi.org/10.1021/ef9011005>
15. Zhang K., Banyon C., Togbé C. et al. // Combust. and Flame. 2015. V. 162. № 11. P. 4194; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.001>
16. Zhang K., Banyon C., Bugler J. et al. // Ibid. 2016. V. 172. P. 116; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.06.028>
17. Bourque G., Healy D., Curran H. J. et al. // Proc. ASME Turbo Expo. 2008. V. 3. P. 1051; <https://doi.org/10.1115/GT2008-51344>
18. C<sub>1</sub>–C<sub>16</sub> HT + LT + NO<sub>x</sub> mechanism // The CRECK Modeling Group, Politecnico di Milano. 2020; <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/107-category-kinetic-mechanisms/406-mechanisms-1911-tot-ht-lt-nox/>
19. NUIGMech 1.1; <https://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
20. Martinez S., Baigmohammadi M., Patel V. et al. // Combust. and Flame. 2021. V. 228. P. 401; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.009>
21. Gri-Mech 3.0; [http://combustion.berkeley.edu/gri\\_mech/version30/text30.html/](http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html/)
22. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. // J. Chem. Kinet. 2013. V. 45. P. 638; <https://doi.org/10.1002/kin.20802>
23. Li Y., Zhou C.W., Somers K.P. et al. // Proc. Combust. Inst. 2016. V. 36. № 1. P. 403; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.052>
24. Zhou C.-W., Li Y., O'Connor E. et al. // Combust. and Flame. 2016. V. 167. P. 353; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.021>
25. Zhou C.-W., Li Y., Burke U. et al. // Ibid. 2018. V. 197. P. 423; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.006>
26. Брюков М.Г., Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6; <https://doi.org/10.31857/S0453881121060022>
27. Miller J.A., Klippenstein S.J. // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. P. 654; <https://doi.org/10.1002/kin.1063>
28. Паланкоева А.С., Зимин Я.С., Брюков М.Г., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Горение в взрыв. 2021. Т. 14. № 4. С. 42; <https://doi.org/10.30826/CE>
29. Chemical Workbench 4.3. Kintech Laboratory. 2021. <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>