

УДК 541.126

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 773–1023 К

© 2021 г. М. Г. Брюков^а, А. С. Паланкочева^{а, б, *}, А. А. Беляев^а, В. С. Арутюнов^{а, б, с}

^аФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной
физико-химической инженерии, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119234 Россия

^сИнститут проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: anitadmitruk@gmail.com

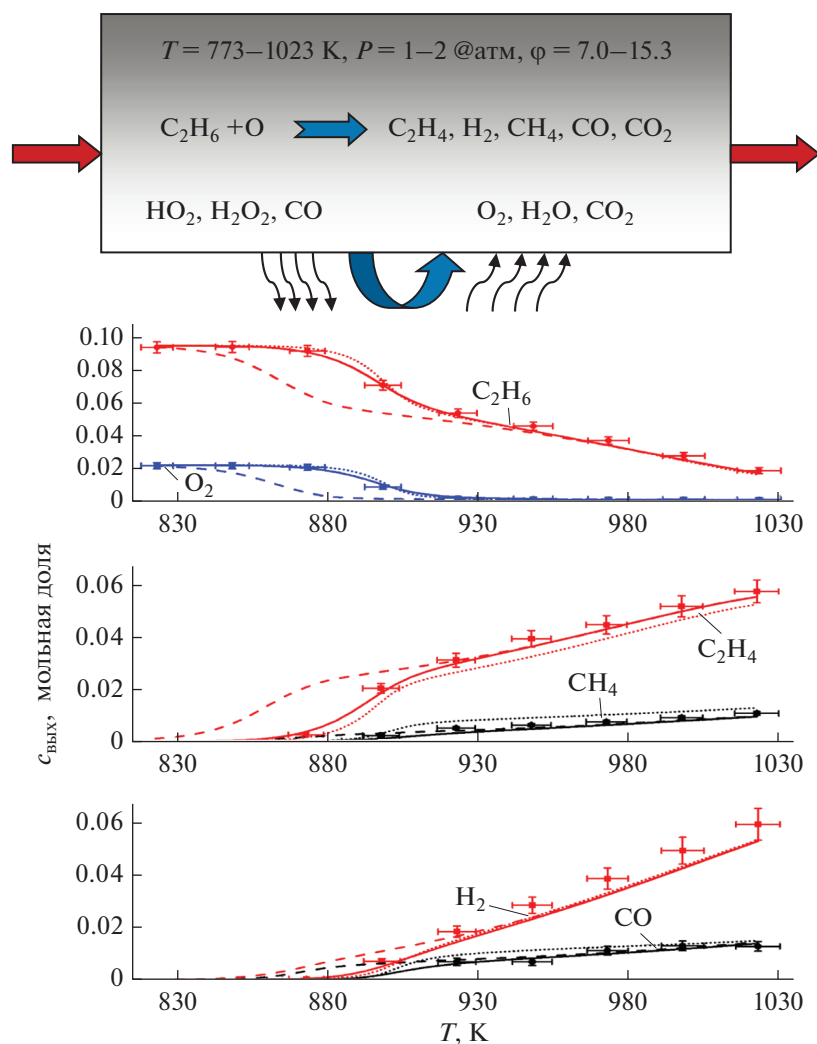
Поступила в редакцию 20.04.2021 г.

После доработки 26.05.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Представлены результаты экспериментального исследования парциального окисления этана в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм, полученных в проточном реакторе с хроматографическим анализом газовой смеси. В качестве окислителя и газа-носителя использовались кислород и азот соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировался в области от 7.0 до 15.3. Проведено численное моделирование с детальным описанием сложной кинетики окисления этана. Показана необходимость учета в данных условиях гетерогенных процессов на поверхности реактора и предложена методика такого учета. При дополнении детальных газофазных механизмов окисления этана стадиями, описывающими гетерофазные процессы на поверхности кварцевого реактора, результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Графический реферат



Ключевые слова: природный газ, этан, этилен, парциальное окисление, окислительный крекинг, кинетическое моделирование, гетерогенные процессы

DOI: 10.31857/S0453881121060022

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных газохимических процессов получения из природного газа базовых нефтехимических продуктов, в первую очередь олефинов и оксигенатов, по мере сокращения ресурсов нефти становится важнейшей научно-технической задачей. Достаточно отметить те огромные усилия, которые в течение последних десятилетий прилагались для создания технологии окислительной конденсации метана в этан и этилен [1, 2], а также для поиска альтернативных путей получения этилена, пропилена и более тяжелых олефинов [3–5]. Большинство этих работ опирается на использование различных каталитических систем [6], однако все больший интерес

привлекают гомогенные процессы с участием легких алканов [7]. Уникальные и пока еще явно недостаточно исследованные особенности газофазного окисления метана, его ближайших гомологов, а также соответствующих непредельных соединений, особенно при конверсии сложных многокомпонентных смесей, дают основание рассчитывать на возможность создания принципиально новых практически интересных методов конверсии легких углеводородов [7, 8].

Среди наиболее перспективных окислительных процессов переработки природного газа и его компонентов – селективная конверсия гомологов метана непосредственно в природном или попутном газе, без их предварительного извлече-

ния. Большое различие их реакционной способности и реакционной способности самого метана [9, 10] позволило предложить метод селективного оксикрекинга тяжелых компонентов C_2-C_6 попутных нефтяных газов с получением газомоторного топлива с высоким метановым индексом и допустимой теплотой сгорания [11, 12]. Этот же метод может быть использован для получения олефинов непосредственно из природных или нефтезаводских газов [13], а также газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и СО для последующих каталитических синтезов высокомаржинальных химических продуктов [14].

Еще одно перспективное и пока малоисследованное направление в создании новых газохимических процессов – сопряженное (совместное) парциальное окисление легких предельных и непредельных углеводородов [15, 16]. Оно привлекает возможностью создания автотермических процессов, не требующих дополнительного подвода энергии, и открывает путь для прямого получения базовых продуктов нефтехимии, легких олефинов и оксигенатов без применения сложных энергоемких технологий, требующих предварительного получения синтез-газа. Например, при сопряженном окислении этилена и метана с увеличением концентрации последнего в смеси быстро возрастает выход пропилена. Сопряженное окисление пропана и этилена позволяет значительно повысить выход пропилена по сравнению с окислением одного пропана. При этом могут быть подобраны такие условия, что концентрации этилена, являющегося не только исходным реагентом, но и продуктом окисления пропана, на входе и выходе процесса будут практически одинаковы, то есть этилен в данном случае будет играть роль гомогенного катализатора. Положительный эффект наблюдается и при каталитическом сопряженном окислении углеводородов [17]. Получить достаточно полное представление о кинетике таких сложных и малоизученных многопараметрических процессов, как парциальное окисление, окислительный крекинг и сопряженное окисление предельных и непредельных углеводородов, а тем более провести выбор оптимальных условий для потенциальных технологических процессов на основе только экспериментальных исследований невозможно. Необходим детальный кинетический анализ протекающих при этом радикально-цепных реакций. В последнее время в области моделирования парциального окисления легких (C_1-C_5) предельных и непредельных углеводородов в области умеренных ($T < 1400$ К) температур достигнут значительный прогресс. Имеющиеся в литературе механизмы вполне адекватно описы-

вают кинетику экспериментально изучаемых газофазных реакций. Новое поколение детальных кинетических механизмов делает задачу кинетического анализа сложных радикально-цепных процессов окислительного крекинга, парциального и сопряженного окисления предельных и непредельных углеводородов вполне реальной.

В настоящей работе были поставлены две основные цели: экспериментально исследовать парциальное окисление этана в широком диапазоне температур и соотношений этан/кислород, а также показать возможность количественного моделирования его кинетики в данных условиях. Адекватное кинетическое моделирование парциального окисления очень богатых смесей (окислительного крекинга) углеводородов C_1-C_5 имеет большой практический интерес, поскольку дает эффективный инструмент для разработки и оптимизации более экономичных и более селективных методов оксикрекинга легких углеводородов с целью получения базовых нефтехимических продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Парциальное окисление (окислительный крекинг) этана проводили на лабораторной установке проточного типа с цилиндрическим кварцевым реактором в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм. Длина реактора составляла 35 см. Реактор нагревали тремя независимыми электронагревателями, что позволяло поддерживать постоянный профиль температуры в высокотемпературной (горячей) зоне реактора, длина которой была 24 см. Установка подробно описана в [18–22], а проводимые в настоящей работе исследования продолжают цикл этих работ.

Использовали следующие газы: кислород повышенной чистоты (99.7%), этан чистый (99.99%), азот особой чистоты первого сорта (99.999%). В качестве окислителя и газа-носителя применяли кислород и азот соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировали от 7.0 до 15.3. Конструкция реактора, обеспечивающая резкий спад температуры ($\sim 200^\circ\text{C}$ на длине 30 мм) в конце нагреваемой зоны, в условиях высокой энергии активации оксикрекинга обеспечивает быструю остановку процесса. Анализ выходящей из реактора газовой смеси, а также смеси на входе в реактор осуществляли газовым хроматографом Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия) с тремя параллельными аналитическими каналами и детектором по теплопроводности. Две насадочные колонки (молекулярные сита 5А и Porapak Q) и одна

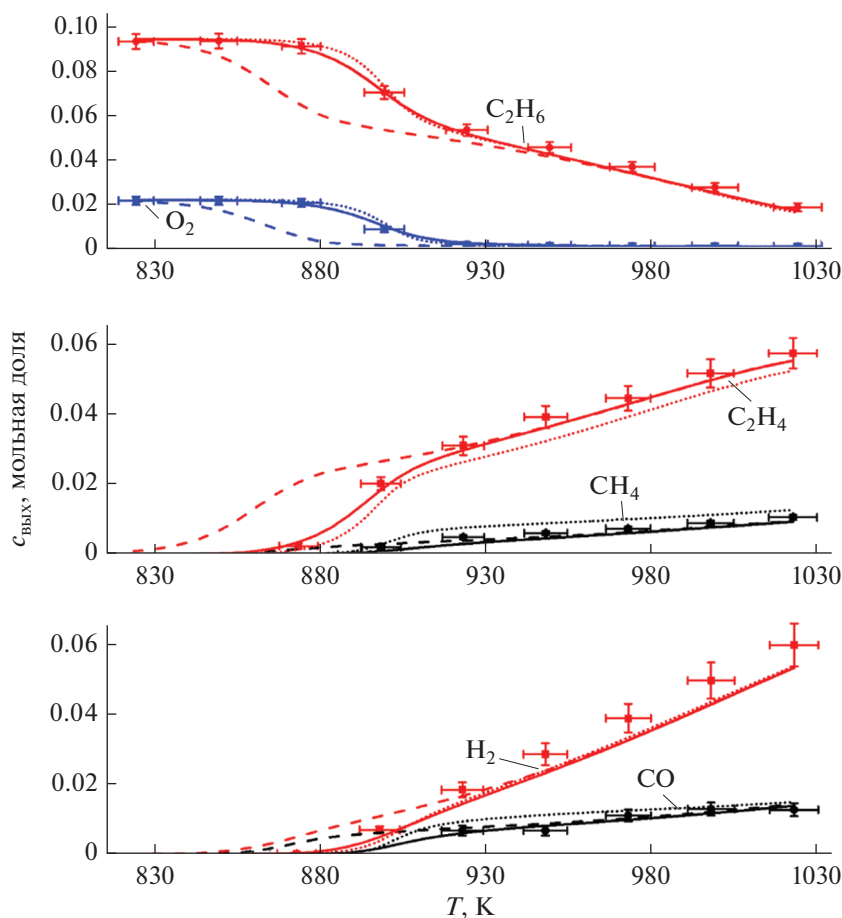


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций (мольные доли) реагентов и основных продуктов парциального окисления этана на выходе из реактора при давлении 1 атм. Символы – результаты эксперимента. Сплошные, пунктирные и штриховые линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора (механизмы [24], [25]) и без их учета (механизм [24]) соответственно. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 1.0 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 7.0 \times 10^{-5}$ и $\gamma_3 = 1.5 \times 10^{-7}$ для радикалов HO_2 , молекул H_2O_2 и CO соответственно. Состав смеси на входе реактора $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 0.0943 : 0.0216 : 0.8841$. Поток газовой смеси на входе в реактор задавался выражением $F(T) = 2.86 \times 10^5 \times T^{-1} \text{ см}^3/\text{мин}$ при 298.15 К и 1 атм, где T (К) – средняя температура в горячей зоне реактора. Время пребывания в горячей зоне реактора $\tau = 1.87 \pm 0.07 \text{ с}$.

капиллярная колонка (Al_2O_3) позволяли регистрировать все основные компоненты газа.

При окислении этана в различных условиях в определенных количествах образуется множество различных продуктов. Однако в условиях наших экспериментов в заметных, то есть регистрируемых хроматографически количествах, наблюдаются только этилен, метан, водород и оксиды углерода. Моделирование полностью подтверждает данный результат, поэтому другие продукты, малые концентрации которых не влияют на выход указанных выше основных продуктов, в работе не учитывали.

Полученные в работе типичные экспериментальные температурные зависимости концентра-

ции реагентов и основных продуктов парциального окисления этана на выходе из реактора показаны на рис. 1–3 символами.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА

Расчет кинетики сложных химических превращений в представленной работе проводили на модели изотермического реактора идеального вытеснения (Plug-flow Reactor) российского программного комплекса CWB 4.3 [23]. Для описания эволюции газофазных химических превращений, протекающих при окислении этана, на основе тщательного анализа литературных источников были отобраны два кинетических механизма [24,

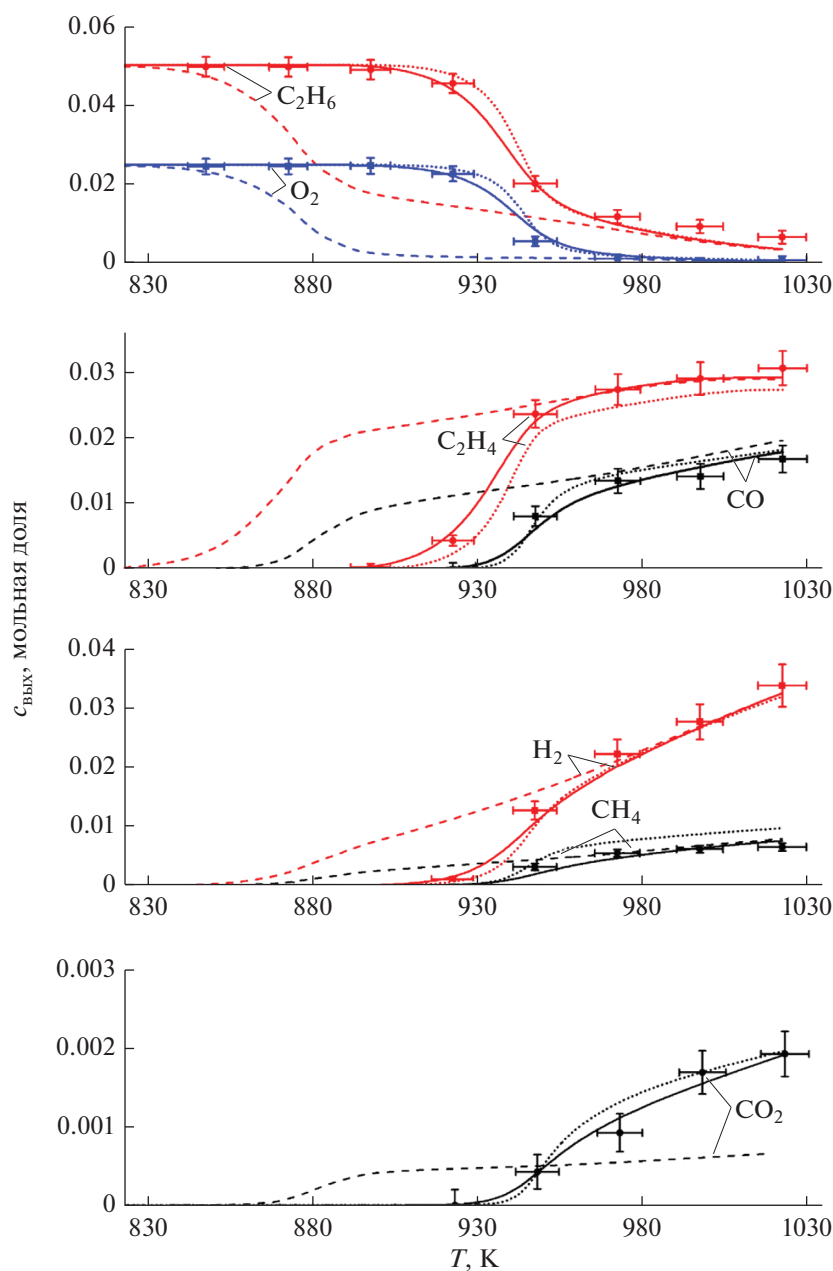


Рис. 2. Температурные зависимости концентраций (мольные доли) реагентов и основных продуктов парциального окисления этана на выходе из реактора при давлении 1 атм. Символы – результаты эксперимента. Сплошные, пунктирные и штриховые линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора (механизмы [24], [25]) и без их учета (механизм [24]) соответственно. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 2.8 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 3.9 \times 10^{-4}$ и $\gamma_3 = 3.5 \times 10^{-7}$ для радикалов HO_2 , молекул H_2O_2 и CO соответственно. Состав смеси на входе реактора $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 0.0503 : 0.0248 : 0.9249$. Поток газовой смеси на входе в реактор задавался выражением $F(T) = 2.54 \times 10^5 \times T^{-1} \text{ см}^3/\text{мин}$ при 298.15 К и 1 атм, где T (К) – средняя температура в горячей зоне реактора. Время пребывания в горячей зоне реактора $\tau = 2.13 \pm 0.06 \text{ с}$.

25], разработанные независимыми группами. Механизмы [24] и [25] предназначены для моделирования сложной кинетики газофазного окисления углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_7$ и $\text{C}_1\text{--C}_{16}$ с участием

2746 и 537 частиц соответственно, включая азото-содержащие соединения.

Авторы вышеуказанных механизмов верифицировали их на большом экспериментальном ма-

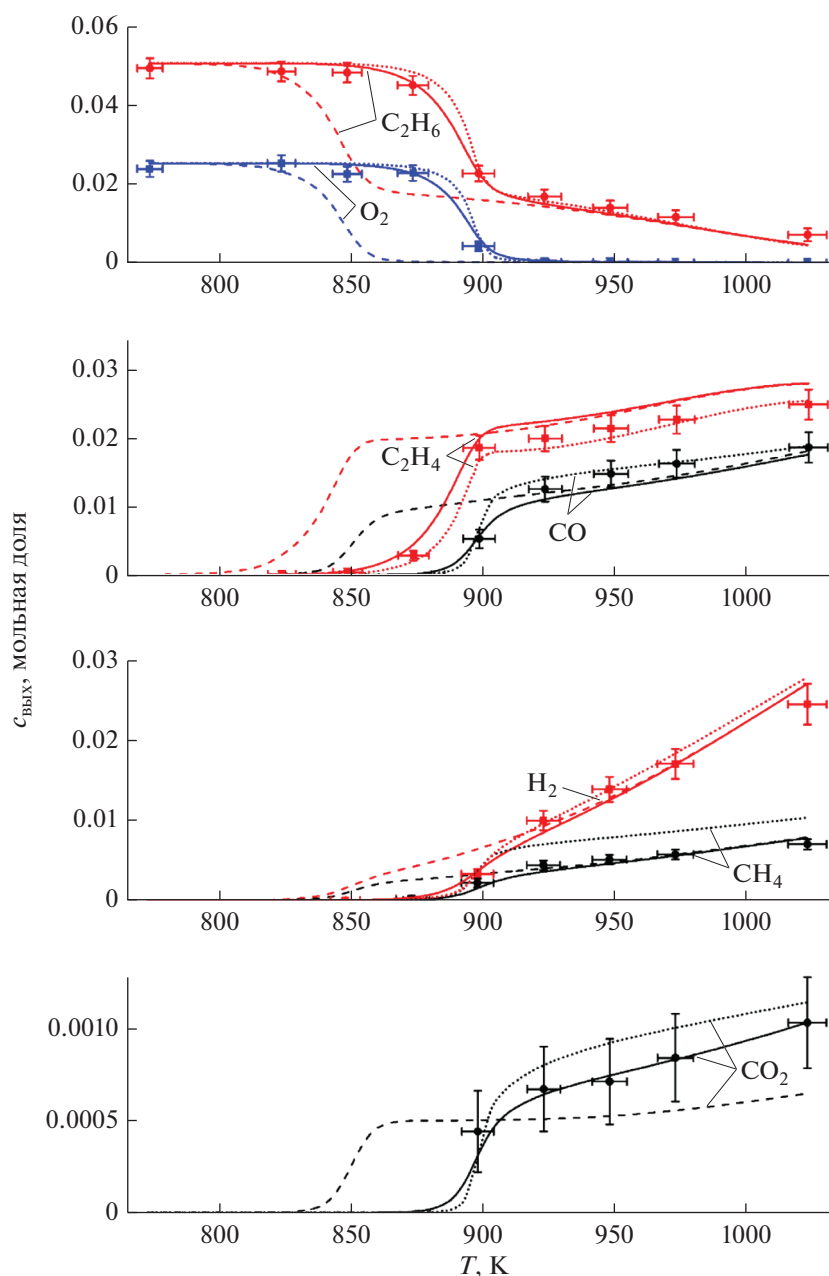


Рис. 3. Температурные зависимости концентраций (мольные доли) реагентов и основных продуктов частичного окисления этана на выходе из реактора при давлении 2 атм. Символы – результаты эксперимента. Сплошные, пунктирные и штриховые линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора (механизмы [24], [25]) и без их учета (механизм [24]) соответственно. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 2.7 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 1.9 \times 10^{-4}$ и $\gamma_3 = 8.8 \times 10^{-8}$ для радикалов HO₂, молекул H₂O₂ и CO соответственно. Состав смеси на входе реактора C₂H₆ : O₂ : N₂ = 0.050 : 0.025 : 0.925. Поток газовой смеси на входе в реактор задавался выражением $F(T) = 4.47 \times 10^5 \times T^{-1}$ см³/мин при 298.15 K и 1 атм, где T (K) – средняя температура в горячей зоне реактора. Время пребывания в горячей зоне реактора $\tau = 2.41 \pm 0.07$ с.

териале в широком диапазоне температур и давлений, которые покрывают экспериментальный диапазон температур и давлений настоящей работы. Следует отметить, что механизм [24] был разработан в конце 2020 года [26–29], а механизм

[25] был обновлен в начале 2020 года [30–32]. Таким образом, это наиболее современные разработки, в которых учтены все результаты последних исследований, проводимых с целью определения и уточнения кинетических параметров,

термодинамических данных и коэффициентов тепломассопереноса. Однако в обоих механизмах рассматриваются только газофазные процессы.

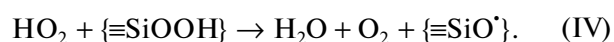
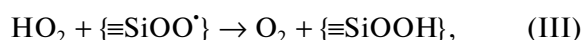
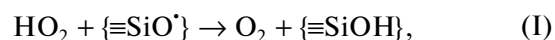
Результаты численного моделирования с использованием детальных газофазных кинетических механизмов [24] и [25] представлены на рис. 1–3 совместно с экспериментальными результатами. Оба механизма дают аналогичные температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов на выходе реактора. Как видно из рис. 1–3, учет при моделировании только газофазных реакций предсказывает существенно более низкую температуру начала парциального окисления этана по сравнению с тем, что наблюдается экспериментально. Если принять за оценку температуры начала процесса окисления величину, при которой на выходе из реактора концентрация этана составляет 90% от ее начального значения, то моделирование с учетом только газофазных реакций занижает значение этой температуры на 32, 68 и 45 К для серий экспериментов на рис. 1, 2 и 3 соответственно, что более чем в 5 раз превышает погрешность определения средней температуры горячей зоны реактора.

Для того чтобы установить причины расхождения результатов численного моделирования с экспериментальными данными, был проведен анализ кинетики газофазного окисления этана в условиях наших экспериментов. В этих условиях окисление этана протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей и накоплением пероксида водорода H_2O_2 в результате реакции пероксидного радикала HO_2 с этаном, главным образом, на начальной стадии, с его последующим разложением на гидроксильные радикалы OH . Эти представления согласуются с механизмом окисления легких алканов, представленным в работе [33]. Гетерогенные реакции относительно стабильных и потому долгоживущих в данных условиях пероксидных радикалов и молекул HO_2 и H_2O_2 на кварцевой поверхности реактора могут частично переводить их в воду H_2O и кислород O_2 , которые возвращаются обратно в газовую фазу в результате десорбции [34]. Это приводит к росту температуры начала окисления этана вследствие уменьшения концентраций HO_2 и H_2O_2 . Учет при численном моделировании указанных гетерогенных процессов повышает температуру начала окисления этана, что позволяет согласовать результаты моделирования с экспериментом.

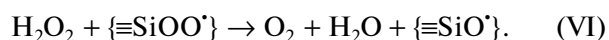
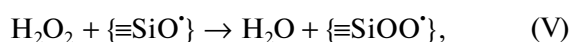
Определяющую роль в гетерогенных процессах на поверхности кварца играют дефекты $\{≡SiO\cdot\}$, которые являются поверхностными ак-

тивными центрами [35]. Фигурные скобки здесь и далее обозначают, что заключенная в них группа атомов находится на поверхности кварца. На основе оценок энтальпии реакций, сделанных с использованием термодинамических данных из источников [36, 37], можно предложить следующие механизмы химических превращений HO_2 и H_2O_2 на поверхности кварцевого реактора:

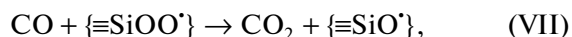
Гетерогенные реакции с участием HO_2 :



Гетерогенные реакции с участием H_2O_2 :



Также при моделировании была учтена гетерогенная реакция с участием монооксида углерода (CO):



что позволило получить хорошее согласие вычисленных концентраций диоксида углерода на выходе реактора с соответствующими экспериментальными значениями. Подробное обоснование предложенных выше механизмов выходит за рамки настоящей работы.

Для учета влияния вышеуказанных гетерогенных процессов при численном моделировании в газофазные механизмы из источников [24] и [25] были добавлены три гетерогенных процесса с участием радикалов HO_2 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. При этом образуемые 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 , H_2O_2 и CO возвращаются в газовую фазу. Скорость реакций с участием HO_2 , H_2O_2 и CO из газовой фазы с поверхностью реактора (отношение количества частиц, реагирующих в единицу времени с поверхностью реактора, к объему, окруженному этой поверхностью) в рамках нашей модели вычисляли согласно уравнению первого порядка относительно их концентрации в газовой фазе:

$$R_i = -k_{\text{гет},i}C_i, \quad k_{\text{диф},i} = 46.0 D_i, \text{ с}^{-1}, \quad (3)$$

где C_i при $i = 1; 2$ и 3 – газофазные концентрации NO_2 , H_2O_2 и CO , $k_{\text{гет},i}$ – константы гетерогенных реакций с участием NO_2 , H_2O_2 и CO соответственно. Зависящие от температуры константы скорости гетерогенных реакций $k_{\text{гет},i}$ при заданном давлении P оценивали в соответствии с теорией, изложенной в монографии [38], на основе принципа сложения кинетического и диффузионного сопротивлений:

$$k_{\text{гет},i} = 1/((1/k_{\text{кин},i}) + (1/k_{\text{диф},i})). \quad (1)$$

Здесь $k_{\text{кин},i}$ и $k_{\text{диф},i}$ – кинетические и диффузионные константы гетерогенных реакций при данной температуре соответственно.

Кинетические константы гетерогенных реакций вычисляли по общеизвестной формуле химической кинетики гетерогенных процессов:

$$k_{\text{кин},i} = 0.25\gamma_i \langle u_i \rangle (S/V), \quad (2)$$

где γ_i – коэффициент аккомодации (вероятность гетерогенной реакции при столкновении частицы с поверхностью), $\langle u_i \rangle$ – средняя арифметическая скорость теплового движения частицы, S/V – отношение площади внутренней поверхности горячей зоны реактора к ее объему. Для используемого в настоящей работе реактора $S/V = 5.43 \text{ см}^{-1}$.

Характер зависимости $k_{\text{диф},i}$ от температуры и давления для геометрии горячей зоны используемого реактора, описанного в работах [18–22], был определен численным методом. В этих расчетах задавали условия, в которых кинетика гетерогенной реакции лимитировалась процессом диффузии, то есть решали дифференциальное уравнение диффузии с граничными условиями $C_i = 0$ на поверхности реакционной зоны. В качестве начального условия брали постоянное значение концентрации диффундирующих частиц в реакторе. Поскольку рассматриваемая нами смесь содержит большой избыток азота, то расчеты проводили в приближении независимой диффузии [38]. Дифференциальное уравнение диффузии решали на каждом шаге по времени методом прогонки [39]. Расчеты показали установление линейной временной зависимости логарифма осредненного по пространству значения концентрации диффундирующих частиц независимо от коэффициента диффузии, значение которого варьировали в расчетах в диапазоне от 0.5 до 2 $\text{см}^2/\text{с}$. По коэффициенту углового наклона линейной зависимости находили линейным методом наименьших квадратов диффузионную константу $k_{\text{диф},i}$ при заданном коэффициенте диффузии. В результате была получена зависимость

где D_i – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

Выражения для зависимости коэффициентов диффузий $D_i = D_i(T, P)$ также были оценены численным методом. В условиях независимой диффузии была применена методика расчета коэффициентов диффузии в бинарных смесях, которая подробно изложена в [40]. Проведенные по этой методике расчеты в области температур 773–1073 К дали выражения:

$$D_1(T, P) = 1.32 \times 10^{-5} T^{1.70} P^{-1}, \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4)$$

$$D_2(T, P) = 1.47 \times 10^{-5} T^{1.68} P^{-1}, \text{ см}^2/\text{с}, \quad (5)$$

где температура (T) дана в К, давление P – в атм. Для CO при вычислении $k_{\text{гет},3}$ коэффициент диффузии не использовали, поскольку окисление этой молекулы на поверхности реактора протекало в кинетическом режиме, то есть полагалось $k_{\text{гет},3} = k_{\text{кин},3}$.

Согласно рассмотренным выше механизмам химических превращений на поверхности кварцевого реактора коэффициенты аккомодации γ_1 и γ_2 равны сумме коэффициентов аккомодации реакций (I)–(IV) и (V), (VI) соответственно, а γ_3 – коэффициент аккомодации реакции (VII). Значения коэффициентов γ_i зависят от состояния поверхности и поэтому могут существенно изменяться в экспериментах от серии к серии. Например, в работе [41], в которой проводили определение величины γ_1 , ее значения лежали в интервале от 5×10^{-4} до 1.1×10^{-3} .

В рамках нашей модели предполагали, что значения γ_i не зависят от температуры. Полагали также, что в каждой серии экспериментов, проводимой при заданном начальном составе реагирующей смеси и давлении P , но с вариацией температуры горячей зоны, они остаются постоянными. Кинетическое моделирование с учетом реакций на поверхности реактора при заданных значениях P и γ_i требует определения температурных зависимостей гетерогенных констант $k_{\text{гет},i} = k_{\text{гет},i}(T)$ при этих заданных величинах. Поэтому в области температур 773–1023 К с шагом 10 К, применяя формулы (1)–(5), вычисляли гетерогенные константы при фиксированных значениях P и γ_i . Нелинейным методом наименьших квадратов находили модифицированные трехпараметрические зависимости Аррениуса

$$k_{\text{гет},i}(T) = A_i T_i^n \exp[-E_i/RT],$$

где $R = 1.987 \text{ кал моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, A_i , n_i и E_i – параметры аппроксимации, в общем случае зависящие от P и γ_i .

На основе результатов работы [41] и нашего моделирования при $\gamma_1 = 10^{-3}$, $\gamma_2 = 10^{-4}$, $\gamma_3 = 10^{-7}$ и $\gamma_3 = 0$ в условиях типичных серий экспериментов, результаты которых показаны на рис. 1–3, было сделано предположение о том, что, вероятно, $\gamma_1 \in [5 \times 10^{-3}; 5 \times 10^{-4}]$, $\gamma_2 \in [5 \times 10^{-4}; 5 \times 10^{-5}]$ и $\gamma_3 \in [5 \times 10^{-7}; 5 \times 10^{-8}]$. Оптимальные значения γ_i , при которых достигается хорошее согласование результатов расчета с экспериментальными результатами, для каждой серии экспериментов находили нелинейным методом наименьших квадратов в два этапа с использованием кинетического механизма, полученного добавлением указанных выше трех гетерогенных процессов в газофазный механизм [24]. На первом этапе полагали $\gamma_3 = 0$ и находили γ_1 и γ_2 из указанных выше отрезков, при которых принимает минимальное значение функционал

$$\Phi(\gamma_1, \gamma_2) = \sum_{j=1}^n ([C_2H_6]_{cal,j} - [C_2H_6]_{exp,j})^2,$$

где j – номер эксперимента в серии экспериментов, n – число экспериментов в этой серии, $[C_2H_6]_{cal,j}$ и $[C_2H_6]_{exp,j}$ – концентрации этана на выходе из реактора, полученные в расчетах при γ_1 , γ_2 и в эксперименте при температуре горячей зоны T_j соответственно. На втором этапе при оптимальных значениях γ_1 , γ_2 , рассчитанных на первом этапе, находили оптимальное значение γ_3 , при котором достигал своего минимума функционал, составленный аналогично предыдущему из соответствующих концентраций диоксида углерода на выходе из реактора.

Учет при кинетическом моделировании гетерогенного окисления CO в CO₂ позволил получить хорошее согласование расчетных и экспериментальных результатов по выходу CO₂. Заметим, что добавление этого гетерогенного процесса с оптимальным значением $k_{гет,3}$ (температурная зависимость $k_{гет,3}$ определена при оптимальном γ_3) в кинетическую схему улучшает согласование результатов расчета с экспериментальными данными для концентраций CO₂ и CO, не оказывая заметного влияния на их согласование по концентрациям остальных продуктов. Стоит отметить, что и при моделировании другого газофазного процесса в близком температурном диапазоне – парциального окисления метана в метанол – без учета гетерогенных реакций не удалось описать кинетику превращения CO в CO₂ [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–3 сплошными линиями показаны результаты численного моделирования с использованием газофазного механизма из [24], в который были добавлены три гетерогенных процесса с оптимальными значениями $k_{гет,i}$ (температурные зависимости $k_{гет,i}$ определены при оптимальных γ_i). Как видно из этих рисунков, моделирование не только качественно, но количественно хорошо согласуется с экспериментальными результатами, поскольку отклонения расчетных концентраций на выходе реактора от экспериментальных сопоставимы с погрешностями эксперимента.

Пунктирными линиями на рис. 1–3 представлены результаты численного моделирования с использованием газофазного механизма [25], в который также были добавлены три гетерогенных процесса с оптимальными значениями $k_{гет,i}$. В этом случае наблюдается качественное согласие кинетического моделирования с экспериментальными результатами. Для количественного сравнения предсказательной точности применяемых механизмов по трем типичным сериям экспериментов, показанных на рис. 1–3, были вычислены отношения среднеквадратичных отклонений от экспериментальных значений результатов моделирования концентраций реагентов и продуктов на выходе реактора с учетом гетерогенных процессов, полученных при использовании механизмов [25] и [24]. Эти отношения оказались равными 1.21; 1.26; 1.98; 1.29; 1.06; 2.77 и 1.85 для C₂H₆, O₂, C₂H₄, CO, H₂, CH₄ и CO₂ соответственно. Полученные отношения показывают, что учет гетерогенных процессов на поверхности реактора позволяет практически согласовать экспериментальные и расчетные результаты по парциальному окислению этана в условиях наших экспериментов для обоих выбранных механизмов, хотя, видимо, все-таки следует отдать предпочтение механизму [24] как обеспечивающему более близкое соответствие экспериментам.

В настоящей работе также было выполнено численное моделирование с добавлением в используемые газофазные кинетические механизмы гетерогенных процессов с участием атомов H и O, радикалов OH, C₂H₅, C₂H₅O и C₂H₅O₂ и молекул C₂H₅O₂H. Однако учет гетерогенных процессов с этими частицами не оказывал заметного влияния на результаты моделирования даже при максимально возможных гетерогенных константах скорости соответствующих процессов, равных диффузионным гетерогенным константам. Это может объясняться тем, что либо концентрации этих частиц малы по сравнению с концентра-

циями NO_2 и H_2O_2 , либо скорости газофазных реакций с участием этих частиц значительно больше скорости их диффузии к поверхности реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе экспериментально исследовано парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм в проточном реакторе с хроматографическим анализом газовой смеси. Кислород и азот применяли в качестве окислителя и газа-носителя соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировали от 7.0 до 15.3.

Проведено кинетическое моделирование с детальным описанием кинетики окисления этана. Показана необходимость учета в исследуемом диапазоне температур гетерогенных процессов на поверхности реактора. Предложена методика такого учета. При дополнении детального газофазного механизма [24] стадиями, описывающими гетерофазные процессы на поверхности кварцевого реактора, результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментами.

Основной результат работы – демонстрация возможности адекватного описания современными кинетическими инструментами сложных процессов окислительной конверсии этана, одного из основных компонентов углеводородных газов, в наиболее интересной для практических приложений области умеренных температур. В настоящее время пиролиз этана, в том числе выделяемого из сланцевого газа, стал основной крупнотоннажной технологией производства этилена в США и на Ближнем Востоке. Переход к окислительному пиролизу может позволить рентабельно эксплуатировать менее крупные предприятия и снизить их энергозатраты. Но для этого необходимо предварительное тщательное кинетическое моделирование процесса, возможность которого демонстрируют полученные в работе результаты. Они также открывают возможность анализа окислительных процессов в более сложных системах, состоящих из углеводородов различных классов, например, предельных и непредельных, то есть анализа перспективных методов сопряженного окисления.

Однако любые выводы, полученные на основе кинетического моделирования, требуют экспериментальной верификации, так как модели, разработанные на основе определенной группы экспериментов, могут оказаться неточными для других условий. Одним из наиболее серьезных и трудно учитываемых факторов, вызывающих несоответ-

ствие результатов экспериментов в проточных реакторах лабораторного масштаба с результатами моделирования, особенно в области не очень высоких температур и расходов реагентов, являются гетерогенные процессы на поверхности реактора. Главный вывод настоящей работы заключается в том, что адекватный учет этого фактора позволяет согласовать экспериментальные и расчетные результаты. Предложена методика такого учета, применимая для окисления в аналогичных условиях и других углеводородов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Комитета по науке Республики Армения в рамках научного проекта № 20-53-05001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sinev M. Yu., Fattakhova Z. T., Lomonosov V. I., Gordienko Yu. A. // J. Nat. Gas Chem. 2009. V. 18. № 3. P. 273.
2. Galadima A., Muraza O. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 37. P. 1.
3. Лавренов А. В., Сайфулина Л. Ф., Булучевский Е. А., Богданец Е. Н. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 6.
4. Amghizar I., Vandewalle L. A., Van Geem K. M., Marin G. B. // Engineering. 2017. V. 3. № 2. P. 171.
5. Колесниченко Н. В., Ежова Н. Н., Снатенкова Ю. М. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 2. С. 191.
6. Арутюнов В. С., Крылов О. В. Органическая химия: окислительные превращения метана. 2-е изд., испр. и доп. Учебное пособие для вузов. Москва: Юрайт. 2018. 371 с.
7. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. Москва: КРАСАНД. 2011. 640 с.
8. Арутюнов В. С., Голубева И. А., Елисеев О. Л., Жагфаров Ф. Г. Технология переработки углеводородных газов: учебник для вузов. Москва: Юрайт. 2020. 723 с.
9. Арутюнов В. С., Магомедов Р. Н. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 790.
10. Арутюнов В. С., Савченко В. И., Седов И. В., Никитин А. В., Магомедов Р. Н., Прошина А. Ю. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 1. С. 47.
11. Савченко В. И., Арутюнов В. С., Фокин И. Г. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 177.
12. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. // Chem. Eng. J. 2020. V. 381. P. 122706.

13. *Озерский А.В., Никитин А.В., Седов И.В., Фокин И.Г., Савченко В.И., Арутюнов В.С.* // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 12. С. 1790.
14. *Магомедов Р.Н., Никитин А.В., Савченко В.И., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 584.
15. *Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // Нефтегазохимия. 2016. № 2. С. 38.
16. *Arutyunov V., Poghosyan N., Poghosyan M., Tavadyan L., Sharovalova O., Strekova L.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P. 231.
17. *Lomonosov V., Gordienko Yu., Ponomareva E., Sinev M.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 1210.
18. *Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 401.
19. *Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешинев Б.В., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413.
20. *Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A. Yu., Strekova L.N.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9.
21. *Дмитрук А.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С.* // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 21.
22. *Никитин А.В., Дмитрук А.С., Арутюнов В.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2405.
23. *Chemical Workbench 4.3 [электронный ресурс] // Kintech Laboratory. 2021. URL: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>.*
24. *NUIGMech1.1 [электронный ресурс] // National University of Ireland Galway. 2020. URL: <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.*
25. *C₁–C₁₆ HT + LT + NO_x mechanism [электронный ресурс] // The CRECK Modeling Group, Politecnico di Milano. 2020. URL: <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/107-category-kinetic-mechanisms/406-mechanisms-1911-tot-ht-lt-nox/>.*
26. *Yingtao W., Panigrahy S., Sahu A.B., Bariki C., Beeckmann J., Liang J., Mohamed A., Dong S., Tang C., Pitsch H., Huang Z., Curran H.J.* // Combust. Flame. 2021. V. 226. P. 229.
27. *Baigmohammadi M., Patel V., Nagaraja S., Ramalingam A., Martinez S., Panigrahy S., Mohamed A., Somers K.P., Burke U., Heufer K.A., Pekalski A., Curran H.J.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 8808.
28. *Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer K.A.* // Combust. Flame. 2021. V. 223. P. 361.
29. *Nagaraja S.S., Liang J., Dong S., Panigrahy S., Sahu A.B., Kukkadapu G., Pitz W.J., Curran H.J.* // Combust. Flame. 2020. V. 219. P. 456.
30. *Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., Pelucchi M., Cuoci A., Faravelli T.* // Int. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. № 9. P. 512.
31. *Ranzi E., Cavallotti C., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Faravelli T.* // Combust. Flame. 2015. V. 162. № 5. P. 1679.
32. *Bagheri G., Ranzi E., Pelucchi M., Parente A., Frassoldati A., Faravelli T.* // Combust. Flame. 2020. V. 212. P. 142.
33. *Miller J.A., Klippenstein S.J.* // Int. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. P. 654.
34. *Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденев В.И., Романович Л.Б.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 20.
35. *Meana-Pañeda R., Paukku Y., Duanmu K., Norman P., Schwartzentruber T.E., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 9287.
36. *Burcat A.* Thermochemical species in polynomial form [электронный ресурс] // Technion Israel institute of technology. 2021. URL: <https://burcat.technion.ac.il/>.
37. *Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J., Barker J.R., Huie R.E., Kolb C.E., Kurylo M.J., Orkin V.L., Wilmouth D.M., Wine P.H.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation No. 18 [электронный ресурс] // Propulsion Laboratory: Pasadena. 2015. URL: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
38. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука. 1987. С. 51.
39. *Годунов С.К., Рябенский В.С.* Разностные схемы. Москва Наука. 1977. 440 с.
40. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия. 1982. 592 с.
41. *Розентейн В.Б., Гершензон Ю.М., Ильин С.Д., Кишкович О.П., Малхасян Р.Т.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. Вып. 3. С. 536.

Partial Oxidation of Ethane in the Temperature Range 773–1023 K

M. G. Bryukov¹, A. S. Palankoeva^{1, 2, *}, A. A. Belyaev¹, and V. S. Arutyunov^{1, 2, 3}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

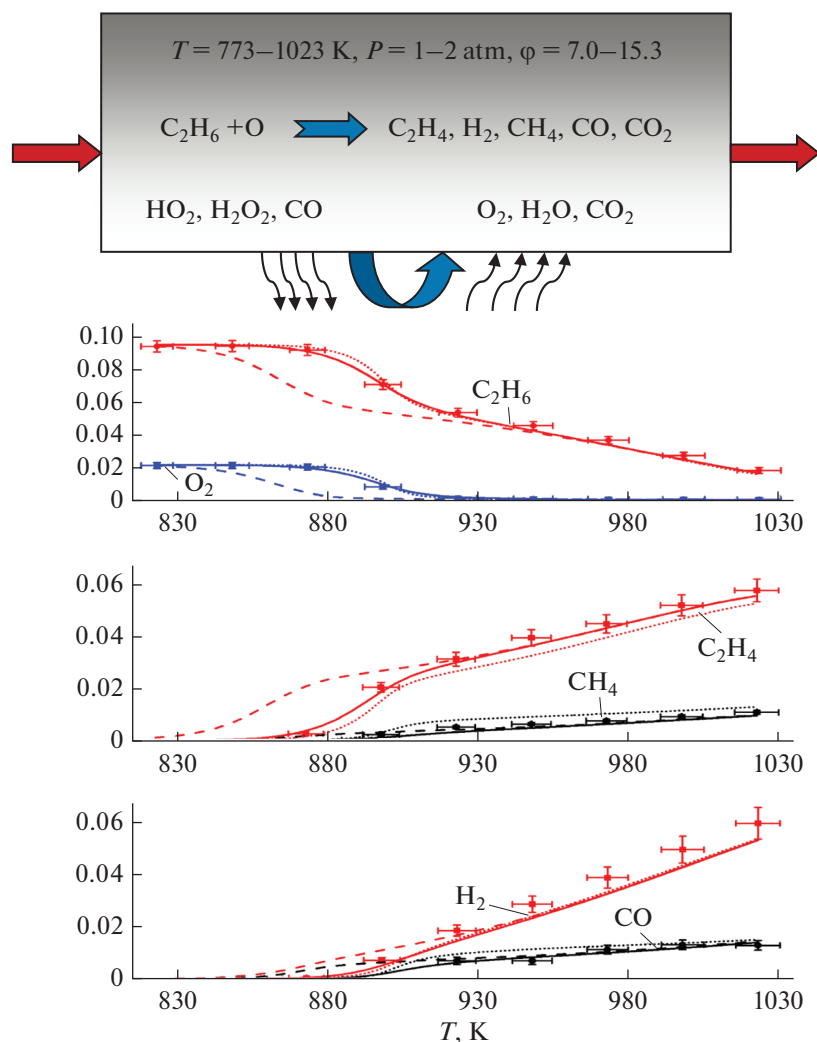
²*Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Leninskiye Gory 1, Moscow, 119234 Russia*

³*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Semanova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

*e-mail: anitadmitruk@gmail.com

The results of an experimental study of the partial oxidation of ethane in the temperature range of 773–1023 K and pressures of 1–2 atm obtained in a flow reactor with chromatographic analysis of the gas mixture are presented. Oxygen and nitrogen, respectively, were used as an oxidizer and carrier gas. The excess fuel ratio varied in the range from 7.0 to 15.3. Numerical simulation with a detailed description of the complex kinetics of ethane oxidation is carried out. The necessity of taking into account heterogeneous processes on the reactor surface under these conditions is shown and a method for such accounting is proposed. When the detailed gas-phase mechanisms of ethane oxidation are supplemented with stages describing heterogeneous processes on the surface of a quartz reactor, the results of numerical modeling are in good agreement with experimental results.

Graphic abstract



Keywords: natural gas, ethane, ethylene, partial oxidation, oxidative cracking, kinetic modeling, heterogeneous processes