

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ НЕФТЕЗАВОДСКИХ ГАЗОВ

© А. В. Озерский^{1,2}, Я. С. Зимин^{1,2}, И. К. Комаров^{1,2,3}, А. В. Никитин^{1,2},
И. В. Седов^{1,3}, И. Г. Фокин¹, В. И. Савченко¹, В. С. Арутюнов^{1,2,3}

¹ Институт проблем химической физики РАН,

142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51
E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com

Поступила в Редакцию 9 октября 2019 г.

После доработки 21 октября 2019 г.

Принята к публикации 22 октября 2019 г.

Проведены испытания окислительного крекинга смесей этана, пропана и н-бутана на установке производительностью по сырьевому газу до 5 м³·ч⁻¹. Показано, что этилен, СО и водород являются основными продуктами окислительного крекинга нефтезаводских газов, их суммарный выход может превышать 90%. При этом выход этилена и СО определяется суммарной концентрацией алканов в смеси и не зависит от длины их углеводородной цепи, в то время как выход водорода значительно снижается с ростом углеводородной цепи исследуемого алкана. Проведенные испытания показали высокую эффективность способа получения этилена, СО и водорода окислительным крекингом смесей компонентов нефтезаводских газов.

Ключевые слова: нефтезаводской газ; окислительный крекинг; этилен; монооксид углерода; водород
DOI: 10.1134/S0044461819130073

Повышение эффективности и глубины использования поступающего на нефтеперерабатывающие предприятия углеводородного сырья остается актуальной задачей нефтехимической отрасли. На установках крекинга углеводородов помимо целевых товарных продуктов образуется значительное количество насыщенных C₂₊ газов, которые сжигаются с целью выработки тепла [1–5]. Учитывая, что исходное сырье для крекинга прошло стадии очистки и подготовки (осушка, обессеривание), а также относительно невысокую теплоотдачу при сгорании смесей данного состава, такое использование нельзя считать рациональным [6].

Ввиду того что реакционные активности входящих в состав нефтезаводских газов (НЗГ) насыщенных углеводородов сильно различаются и их состав непостоянен, переработка таких газов без разделения является весьма сложной задачей. Каталитические процессы плохо справляются с такими задачами, как активация С–Н-связей в молекулах углеводородов, но именно они могут эффективно оптимизировать выход ценных конечных кислородсодержащих нефтехимических продуктов.

Лабораторные исследования уже показали, что одним из перспективных направлений для создания эффективных способов переработки НЗГ могут стать

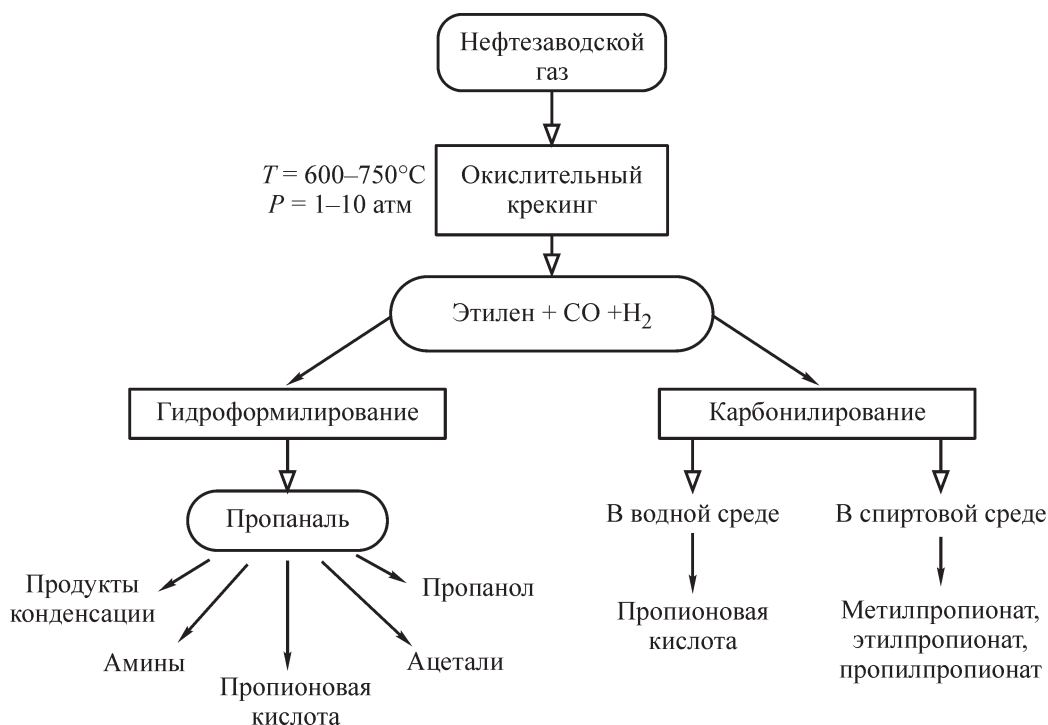


Рис. 1. Схема способов переработки нефтезаводского газа.

новые процессы на основе селективного окислительного крекинга (окискрекинга) с образованием этилена, CO и водорода с их последующим вовлечением в реакции каталитического гидроформилирования или карбонилирования с получением ценных нефтехимических продуктов (рис. 1) [7–10].

С целью получения объективных данных об эффективности и технологических особенностях окискрекинга углеводородных компонентов НЗГ в опытно-промышленном масштабе в данной работе были проведены испытания на демонстрационной укрупненной установке производительностью по сырьевому газу до $5 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

Экспериментальная часть

Окислительный крекинг легких алканов протекает в газовой фазе, без использования катализатора. Лабораторные исследования показали, что процесс инициируется нагреванием исходной газовой смеси до необходимой температуры [11]. Добавление кислорода увеличивает скорость протекания крекинга, позволяет повысить энергоэффективность процесса, уменьшить скорость образования и отложения кокса или смолообразных продуктов. Этилен является основным углеродсодержащим продуктом при окислительном крекинге смесей алканов состава $\text{C}_2\text{--C}_5$. Также в ходе процесса образуются метан, пропилен

и в небольших количествах олефины C_4+ . Основным продуктом окисления является CO, в меньших количествах образуются вода и CO_2 [12].

На рис. 2 представлена схема демонстрационной установки окислительного крекинга компонентов НЗГ. Исходные углеводородные газы и кислород под избыточным давлением подавали из баллонов (на схеме не указаны), находящихся за пределами помещения с установкой. Перед редуцированием во избежание переохлаждения газовых редукторов 2 углеводородные газы подогревали в электронагревателях 1 до температуры $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Затем углеводородный газ направлялся в ресивер 3 для стабилизации газового потока перед подачей на регулятор расхода газов (РРГ) 4. На РРГ газы подавали при давлении на $1\text{--}2$ атм выше, чем давление в реакторе. После РРГ углеводородные компоненты смешивали, и газовая смесь заданного состава направлялась в электрический нагреватель 5, в котором нагревалась до температуры процесса. Время нахождения углеводородных газов в нагревателе было значительно ниже времени, необходимого для заметного протекания термических процессов. После нагрева углеводородный газ подавали в смеситель первой секции реактора 6.

Реактор состоял из трех секций, каждая из которых нагревалась тремя независимыми электронагревателями. Работа каждого нагревателя регулиро-

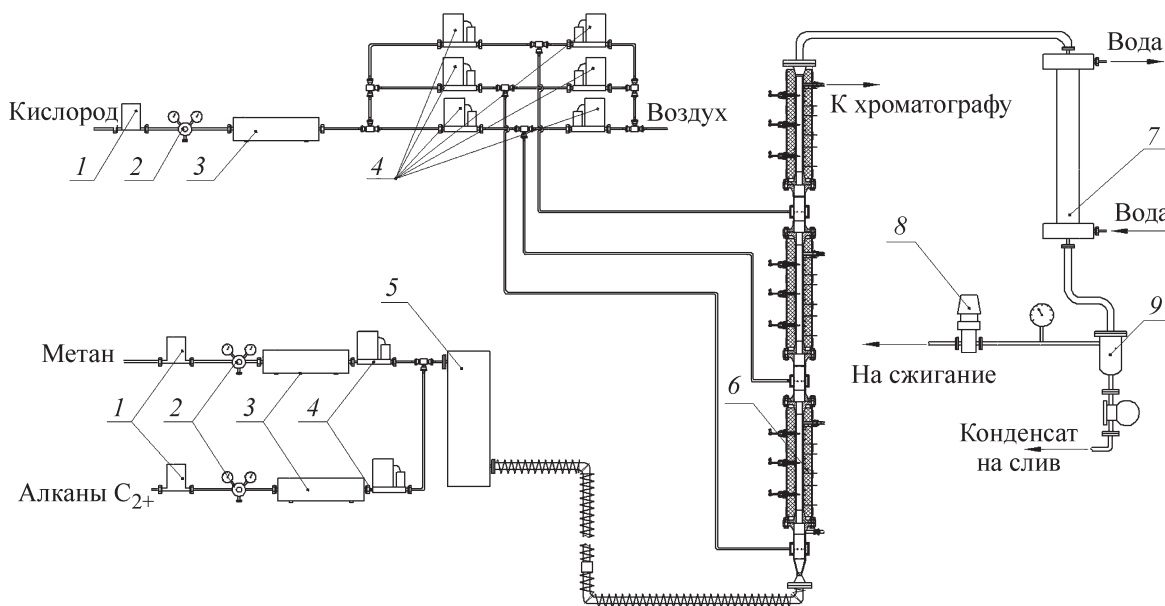


Рис. 2. Схема установки окискрекинга компонентов НЗГ мощностью $5 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

1 — электрический подогреватель газа, 2 — редуктор газовый, 3 — ресивер, 4 — регулятор расхода газа (РРГ), 5 — электрический нагреватель газа, 6 — трехсекционный реактор окискрекинга, 7 — водяной холодильник, 8 — вентиль тонкой регулировки, 9 — сепаратор.

валась отдельным ПИД-регулятором, управляемым термопарой, расположенной в нагреваемой им зоне.

После нагрева всего реактора до заданной температуры путем частичного закрытия вентиль тонкой регулировки 8, расположенного после сепаратора 9, устанавливали необходимое давление внутри реактора. После этого поочередно в равных количествах с помощью РРГ подавали окислитель в смесители секций реактора. Газ окискрекинга охлаждался в водяном холодильнике 7, осушался в сепараторе 9 и направлялся на дожигатель.

После стабилизации температурного режима внутри реактора часть продуктового газа по обогреваемым капиллярам отбирали на хроматографический анализ.

Испытания проводили с этаном и пропан-бутановой смесью ($[\text{C}_3\text{H}_8] = 34.0 \text{ об\%}$, $[\text{n-C}_4\text{H}_{10}] = 11.5 \text{ об\%}$). Для более быстрой стабилизации температурного режима внутри реактора и повышения безопасности процесса смеси C_{2+} алканов разбавляли метаном, который в исследуемых условиях инертен.

Обсуждение результатов

Ввиду сложности радикального разветвленно-цепного механизма окисления легких алканов и наличия нелинейных явлений, сопровождающих эти процессы, при практической реализации технологий на базе газозафазного окискрекинга необходимо учитывать

множество факторов, влияющих на скорость и состав его продуктов.

Влияние температуры на распределение основных продуктов окислительного крекинга этана. В условиях окискрекинга алканов $\text{C}_2\text{--C}_4$ уже при 550°C кислород конвертируется полностью, его остаточная концентрация в продуктах не превышает 0.1 об%. Основными кислородсодержащими продуктами являются CO , CO_2 и вода (рис. 3). Как показали испытания, в данных условиях выход CO незначительно зависит от длины цепи углеводорода и температуры.

Основным продуктом при окискрекинге C_{2+} алканов является этилен, концентрация которого выше, чем концентрация CO и водорода. С ростом температуры процесса выход этилена монотонно увеличивается, скорее всего за счет увеличения вклада процессов термической деструкции алканов.

Стоит отметить, что выход этилена практически не зависит от природы алкана, а определяется лишь их суммарным количеством в смеси. При этом селективность образования водорода при окискрекинге C_{3+} компонентов примерно в 3 раза ниже, чем при окискрекинге этана, и составляет всего 3–4%. Таким образом, с ростом углеводородной цепи исходного алкана преимущественно увеличивается вклад процессов термического крекинга.

Экспериментальные испытания, так же как и лабораторные исследования [12], показали, что с повышением температуры увеличивается доля конвер-

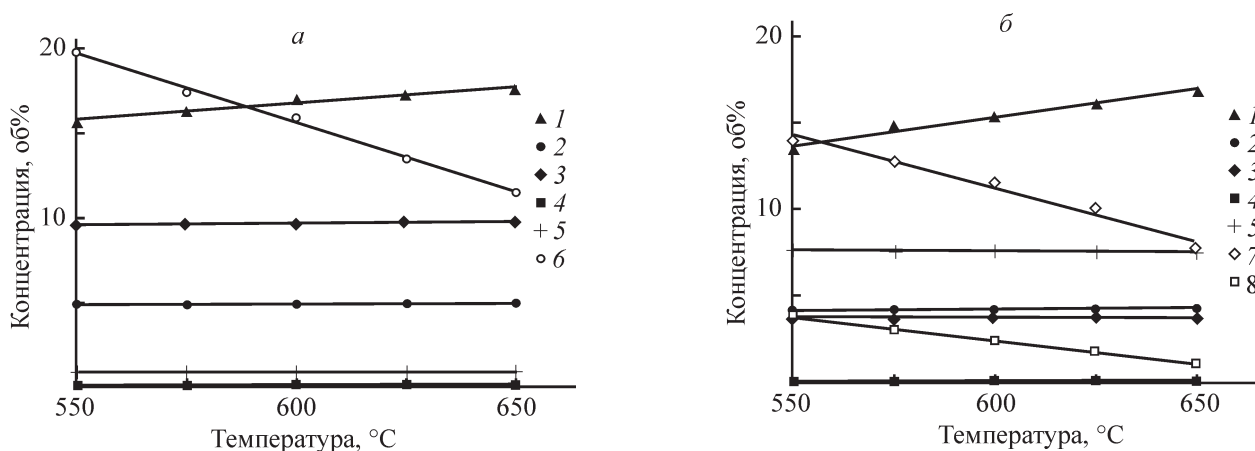


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации реагентов и основных продуктов окислительного крекинга этана (а) и пропан-бутановой смеси (б).

$[C_2H_6]_0 = [C_3H_8]_0 = 45.5$ об%, $[O_2]_0 = 9.0$ об%, остальное — CH_4 , $t = 3.5$ с, $P = 2$ атм.
1 — этилен, 2 — CO, 3 — водород, 4 — CO_2 , 5 — пропилен, 6 — этан, 7 — пропан, 8 — н-бутан.

тированного углерода, пошедшего на образование этилена. При этом выход этилена определяется суммарной концентрацией C_{2+} алканов в смеси.

Влияние начальной концентрации кислорода на распределение продуктов окислительного крекинга компонентов нефтезаводских газов. Начальная концентрация кислорода или соотношение углеводород/кислород в исходной смеси является одним из параметров, которые оказывают существенное влияние на скорость процесса, конверсию реагентов и на распределение продуктов [8]. Именно начальная концентрация кислорода, как показали лабораторные исследования, позволяет регулировать соотношение этилен/CO в широком диапазоне значений.

Без добавок кислорода этан не конвертируется, но даже при небольшом добавлении кислорода при отношении этан/кислород = 10 конверсия этана составляет около 40%, основным продуктом является этилен. Таким образом, кислород вовлекает этан в конверсию с образованием не только продуктов окисления, но и олефинов (рис. 4, а).

Без кислорода пропан и н-бутан подвергаются пиролизу и крекингу с образованием этилена и пропилена (рис. 4, б). Добавки кислорода увеличивают скорость превращения алканов. Так, н-бутан полностью конвертируется при добавках $0.5 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ кислорода, а пропан — при $0.75 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ кислорода.

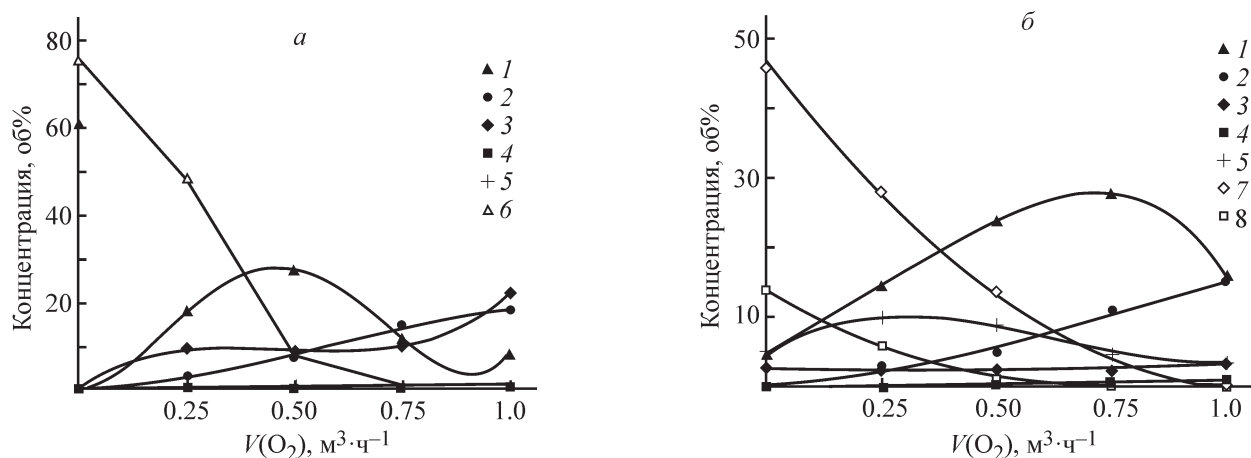


Рис. 4. Зависимость концентрации реагентов и основных продуктов от подачи кислорода при окислительном крекинге этана (а) и пропан-бутановой смеси (б).

$V_0(C_2H_6) = 2.5 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $[C_2H_6]/[CH_4] = 3$, $T_0 = 600^\circ\text{C}$, $P = 2$ атм.
1 — этилен, 2 — CO, 3 — водород, 4 — CO_2 , 5 — пропилен, 6 — этан, 7 — пропан, 8 — н-бутан.

При окискрекинге C_2 – C_4 алканов увеличение концентрации кислорода в смеси или уменьшение соотношения алкан/кислород приводит к линейному росту выхода CO .

Стоит отметить, что при крекинге пропан-бутановой смеси этилен и пропилен образуются в одинаковых количествах. Зависимости их концентраций от начальной концентрации кислорода проходят через явно выраженные максимумы. При этом, поскольку пропилен является более реакционноспособным, чем этилен, его концентрация начинает снижаться при меньших добавках кислорода, основным маршрутом его расходования, вероятно, является окисление в CO .

Концентрация водорода при окискрекинге этана с ростом начальной концентрации кислорода увеличивается. Вероятно, это связано с увеличением температуры процесса при добавлении кислорода и как следствие с увеличением скорости дегидрирования алканов. При окискрекинге пропан-бутановой смеси выход водорода значительно ниже, это может объясняться тем, что основным деструктивным процессом в данных условиях является не дегидрирование, а крекинг углеводородов.

Таким образом, добавление кислорода позволяет значительно увеличить общую скорость процесса по сравнению с крекингом. Добавки кислорода оказывают незначительное влияние на выход водорода, концентрация которого значительно снижается с ростом углеводородной цепи исследуемого алкана. Концентрация монооксида углерода растет с добавлением кислорода, при этом его выход определяется суммарным содержанием C_{2+} компонентов в смеси.

Влияние начальной концентрации метана в исходной углеводородной смеси на распределение продуктов окислительного крекинга компонентов нефтезаводских газов. Как показали предыдущие исследования, при окискрекинге легких алканов метан практически не вовлекается в процесс [8, 11, 12] и оказывает слабое влияние на его кинетические показатели. Поэтому метан может рассматриваться как инертный газ-разбавитель, и его расход в данном случае будет влиять лишь на время пребывания C_{2+} углеводородов в реакторе.

При окискрекинге этана (рис. 5, а) при малом времени пребывания основными продуктами являются этилен, водород и CO . В отличие от этилена и CO , концентрации которых практически не изменяются при увеличении времени пребывания, концентрация водорода снижается. Концентрация этилена начинает снижаться лишь при подаче метана ниже $2 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, вероятно, это связано с образованием продуктов уплотнения при данном времени контакта.

Высокая концентрация водорода в продуктах процесса при небольшом времени пребывания и низкой конверсии этана свидетельствует о существенном вкладе реакций термического дегидрирования этана при этой температуре. Однако согласно стехиометрии реакции дегидрирования этана в этилен концентрация водорода должна быть еще выше. Вероятно, часть водорода в данных условиях окисляется до воды.

При уменьшении расхода метана конверсия пропана и н-бутана растет в основном за счет последующих процессов превращения первичных продуктов — пропилена и бутиленов (рис. 5, б). При этом, так же как и в случае с этаном, увеличение времени конвер-

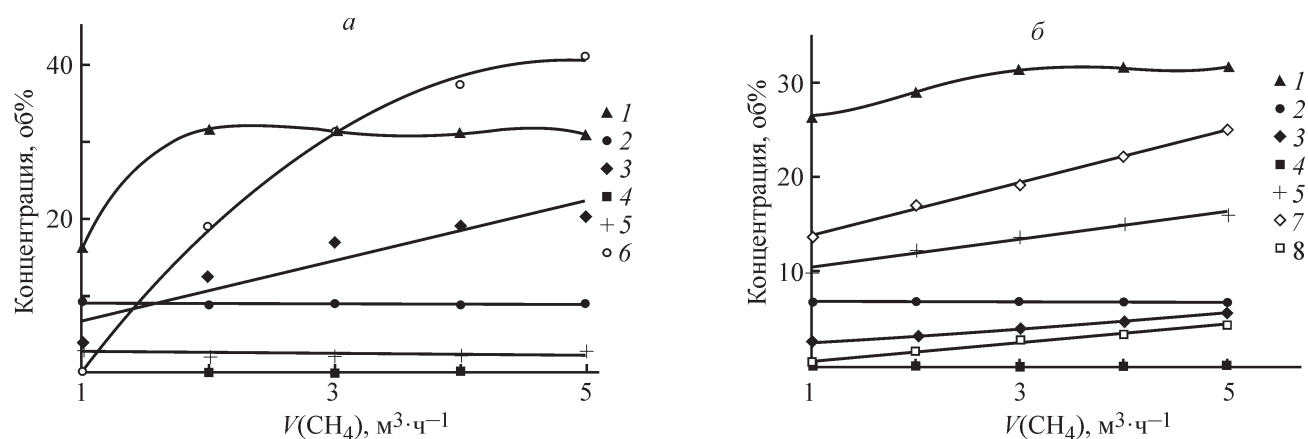


Рис. 5. Зависимость концентрации реагентов и продуктов окискрекинга от расхода метана при окислительном крекинге этана (а) и пропан-бутановой смеси (б).

$$V_0(C_2H_6) = V_0(C_{3+}) = 2.5 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}, V_0(O_2) = 0.5 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}, T_0 = 600^\circ\text{C}, P = 2 \text{ атм.}$$

1 — этилен, 2 — CO , 3 — водород, 4 — CO_2 , 5 — пропилен, 6 — этан, 7 — пропан, 8 — н-бутан.

сии выше порогового значения приводит к снижению скорости образования этилена.

Таким образом, увеличение времени пребывания реагентов в реакторе приводит к увеличению вклада последующих процессов глубокого окисления и уплотнения.

Выводы

В ходе работы были проведены испытания экспериментального блока получения этилена и СО окискрекингом трех смесей углеводородов в метане — этана, пропан-бутановой смеси и этан-пропан-бутановой смеси. Проведенные испытания позволили определить область параметров, в которой необходимо проводить дальнейшую оптимизацию процесса.

Так, было показано, что увеличение температуры исходной углеводородной смеси позволяет повысить выход этилена. Однако при температурах выше 650°C увеличивается вклад процессов деструкции самого этилена с образованием продуктов уплотнения, оптимальная температура проведения процесса окискрекинга смеси алканов C₂–C₄ составляет 600–650°C. Выход этилена определяется суммарной концентрацией C₂+алканов в смеси.

Добавление кислорода позволяет значительно увеличить общую скорость процесса по сравнению с термическим крекингом. При этом добавки кислорода оказывают незначительное влияние на выход водорода, концентрация которого значительно снижается с ростом углеводородной цепи исследуемого алкана. Концентрация монооксида углерода монотонно растет с добавлением кислорода, и его выход определяется суммарным содержанием C₂+компонентов в смеси.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0171, идентификатор RFMEFI60717X0171).

Информация об авторах

Озерский Алексей Валериевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>

Зимин Ярослав Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3645-9361>

Комаров Илья Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9581-7061>

Никитин Алексей Витальевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Фокин Илья Геннадьевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3652-2575>

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

Список литературы

- [1] Melero J. A., Iglesias J., Garcia A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges // *Energy & Environmental Sci.* 2012. V. 5. P. 7393–7420. <https://doi.org/10.1039/c2ee21231e>
- [2] Luo X. B., Wang M. H., Li X. G., Li Y., Chen C., Sui H. Modelling and process analysis of hybrid hydration–absorption column for ethylene recovery from refinery dry gas // *Fuel*. 2015. V. 158. P. 424–434. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.035>
- [3] Li X. G., Li Y., Zhang L. H., Li H. Absorption–hydration hybrid method for ethylene recovery from refinery dry gas: Simulation and evaluation // *Chem. Eng. Res. Design*. 2016. V. 109. P. 258–272. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.022>
- [4] Горбунов Д. Н., Теренина М. В., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Оксо-процессы с участием этилена (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 759–762. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060223> [Gorbunov D. N., Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Karakhanov E. A., Maksimov A. L. Oxo processes involving ethylene (a review) // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 12. P. 1137–1140. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060159>].
- [5] Wang D. L., Feng X. Simulation and multi-objective optimization of an integrated process for hydrogen production from refinery off-gas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. N 29. P. 12968–12976. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.077>
- [6] Никитин А. В., Седов И. В., Озерский А. В., Афайнов А. А., Артамонова Н. Е., Арутюнов В. С. Способ получения ценных нефтехимических продуктов из компонентов нефтезаводских газов // XII Междунар. конф. молодых ученых по нефтехимии. г. Звенигород, 17–21 сентября 2018 г. С. 531–533.
- [7] Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Мацукевич Р. П., Теренина М. В., Путилин Ф. Н., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Гидроформилирование этилена на родиевых катализаторах в обогащенных углеводородами средах: стадия комбинированного процесса переработки

- нефтезаводских газов в оксигенаты // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 560–568. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050058>
- [Gorbunov D. N., Semernina V. A., Terenina M. V., Kardasheva Yu. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Catalytic decomposition of methylformate in the presence of transition metal complexes, phosphine ligands and water // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 5. P. 560–568. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090056>].
- [8] Магомедов Р. Н., Никитин А. В., Савченко В. И., Арутюнов В. С. Получение газовых смесей с регулируемым соотношением этилена и с газофазным окислительным крекингом легких алканов // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. № 5. С. 584–593. <https://doi.org/10.7868/S0453881114050128> [Magomedov R. N., Nikitin A. V., Savchenko V. I., Arutyunov V. S. Production of gas mixtures with regulated ratios between ethylene and carbon monoxide by the gas-phase oxidative cracking of light alkanes // *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. N 5. P. 556–565. <https://doi.org/10.1134/S0023158414050127>].
- [9] Arutyunov V. S., Savchenko V. I., Sedov I. V., Fokin I. G., Nikitin A. V., Strekova L. N. New concept for small-scale GTL // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 282. P. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.082>
- [10] Hu C., Wu J., Zhang H., Qin S. Dual catalyst bed for the oxidation of CH₄ simultaneously to C₂H₄ and syngas // *AIChE J.* 2007. V. 53. N 11. P. 2925–2931. <https://doi.org/10.1002/aic.11326>
- [11] Арутюнов В. С., Савченко В. И., Седов И. В., Никитин А. В., Магомедов Р. Н., Прошина А. Ю. Кинетические закономерности и технологические перспективы селективного окислительного крекинга легких алканов // *Успехи химии.* 2017. Т. 86. № 1. С. 47–74 [Arutyunov V. S., Savchenko V. I., Sedov I. V., Nikitin A. V., Magomedov R. N., Proshina A. Y. Kinetic features & industrial prospects of the selective oxidative cracking of light alkanes // *Russ. Chem. Rev.* 2017. V. 86. N 1. P. 47–74. <https://doi.org/10.1070/RCR464>].
- [12] Магомедов Р. Н., Прошина А. Ю., Пешнев Б. В., Арутюнов В. С. Влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газофазный окислительный крекинг этана // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 4. С. 413–419. <https://doi.org/10.7868/S0453881113040126> [Magomedov R. N., Proshina A. Yu., Arutyunov V. S., Peshnev B. V. Effects of the gas medium and heterogeneous factors on the gas-phase oxidative cracking of ethane // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. N 4. P. 394–399. <https://doi.org/10.1134/S0023158413040125>].
-