= ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ =

УДК 544.43

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

© А. В. Озерский^{1,2}, Я. С. Зимин^{1,2,*}, К. А. Тимофеев², А. В. Никитин^{1,2}, И. В. Седов¹, В. С. Арутюнов^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
* E-mail: iaroslaw.zimin@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 апреля 2021 г. После доработки 15 апреля 2021 г. Принята к публикации 23 апреля 2021 г.

Экспериментально исследовано влияние добавок водорода к исходной смеси на показатели окислительного крекинга пропана при атмосферном давлении, температурах $500-750^{\circ}$ С, времени реакции 2 с u начальном отношении $C_3H_8/O_2\sim 2$. Показано, что небольшие добавки водорода промотируют процесс за счет образования дополнительных активных радикалов OH^{\bullet} и H^{\bullet} . Проведение окислительного крекинга пропана в большом избытке водорода приводит к увеличению выхода метана u этана, при этом выход этилена — целевого продукта процесса снижается.

Ключевые слова: окислительный крекинг; этан; пропан; водород; нефтезаводские газы DOI: 10.31857/S0044461821060128

В качестве побочных продуктов процессов нефтепереработки образуются нефтезаводские газы, из которых лишь частично извлекаются некоторые фракции C_{3+} , а оставшийся газ, состоящий преимущественно из пропана, этана, этилена, метана, а также водорода и монооксида углерода, сжигается (примерно 6.5 млн т в год) [1].

Перспективным способом переработки компонентов нефтезаводских газов может стать технология, представляющая собой селективный окислительный крекинг с дальнейшим гидроформилированием и (или) карбонилированием смеси CO, C_2H_4 и H_2 . Основным достоинством предложенного способа является низкая чувствительность процесса к составу нефтезаводских газов, поскольку первой стадией является некаталитический газофазный окислительный крекинг, который позволяет все углеводороды C_{2+} с

высокой скоростью и селективностью превратить в этилен, СО и водород, соотношение которых можно оптимизировать для их дальнейших каталитических превращений [2]. Окислительный крекинг углеводородов C_{2+} протекает при температурах 500—750°C, исходных соотношениях углеводород/окислитель выше верхнего предела воспламенения [3].

Ранее в работе [4] было показано, что при окислительном крекинге этан-водородных смесей добавление водорода в состав исходной газовой смеси промотирует окисление этана в области низких температур. При этом часть кислорода расходуется на окисление водорода, поэтому для достижения высокой конверсии этана необходимо увеличивать начальное содержание кислорода в исходной смеси.

Одним из основных углеводородных компонентов нефтезаводских газов является пропан [5].

Механизмы окислительного крекинга пропана и этана существенно различаются [6], поэтому изучение закономерностей окислительного крекинга пропана является самостоятельной задачей. В работах [7–11] описаны процессы горения и самовоспламенения смесей пропана и водорода, исследована возможность повышения эффективности сжигания пропана в энергетических установках за счет введения добавок водорода в топливную смесь. Показано, что увеличение исходного содержания водорода в пропан-водородной смеси позволяет снизить выход сажи при их некаталитическом парциальном окислении в синтез-газ и ацетилен. В работах [8, 9] исследована детонационная устойчивость смесей пропана и водорода. По данным работ [7, 10, 11] можно сделать вывод о влиянии введенного в исходную смесь водорода на механизм окисления пропана. В [7] показано, что при низких температурах небольшие добавки водорода к пропану ингибируют его самовоспламенение, а при высоких температурах, напротив, промотируют. В работах [10, 11] показан ингибирующий эффект добавок пропана на процесс горения водород-воздушной смеси и отсутствие промотирования добавками водорода процесса окисления пропана.

Цель работы — экспериментальное исследование влияния добавок водорода на показатели окислительного крекинга пропана.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа с кварцевым реактором [4] в изотермическом режиме при атмосферном давлении и времени реакции 2 с. При расчете времени пребывания газовой смеси в изотермической зоне реактора учитывали расход газа и температуру процесса. Температуру экспериментов варьировали в интервале 500–750°C.

В работе использовали следующие баллонные газы: азот особой чистоты (99.99%), кислород повышенной чистоты (99.7%), пропан чистый (99.99%) (все произведены АО «Линде Газ Рус»). Водород (99.995%) подавали из генератора водорода марки 10.600 (ЗАО СКБ «Хроматэк»). Расход газов задавали регуляторами расхода серии EL-FLOW Select (Bronkhorst High-Tech), имеющими заводскую калибровку на регулируемый газ. Реактор нагревали тремя независимыми электронагревателями, мощность которых регулировалась с помощью ПИД-регулятора Термодат-13К5 (ООО научно-производственное предприятие «Системы контроля»). Сигнал на ПИД-регулятор поступал с термопар, расположенных в

каждой зоне реактора. Использование раздельного нагрева позволило получить равномерный профиль температуры внутри реактора. Эксперименты проводили с использованием разбавленных азотом смесей, начальная концентрация пропана составляла 5.0 мол%, концентрация кислорода — 2.5 мол%, из-за низкого теплового эффекта процесса условия в реакторе можно было считать близкими к изотермическим. Перед каждым экспериментом оставшиеся продукты конверсии в реакторе удаляли в токе азота.

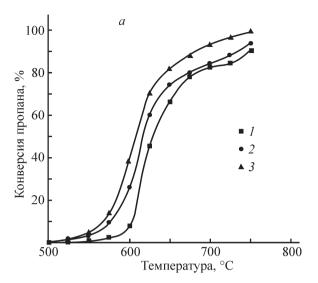
В установившемся режиме при постоянном расходе газа и температуре в реакторе проводили хроматографический анализ газа на входе и выходе из реактора газовым хроматографом марки Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с тремя параллельными аналитическими каналами, позволяющими одновременно анализировать все компоненты газа: углеводороды С1-С5 регистрировались пламенно-ионизационным детектором; CO_2 , O_2 , N_2 , CO и H_2 — детекторами по теплопроводности. Содержание водорода определяли в отдельном канале с аргоном в качестве газа-носителя. На других каналах в качестве газа-носителя использовался гелий. В условиях экспериментов по окислительному крекингу небаланс по углероду составлял примерно ±3%. Концентрацию паров воды рассчитывали на основе баланса по кислороду. Небаланс по водороду с учетом рассчитанной концентрации паров воды не превышал $\pm 5\%$.

Обсуждение результатов

Окислительный крекинг пропана в указанных условиях без водорода начинается при температуре выше 600° С (рис. 1, a). При добавлении в исходную смесь водорода температура начала процесса снижается (рис. 1, δ). Так, при добавке 2.5 мол% водорода конверсия пропана при температуре 600° С составляет $\sim 30\%$. Добавка 50 мол% водорода приводит к еще большему увеличению конверсии реагентов.

С повышением концентрации H_2 в исходной смеси до $\sim \! 10$ мол% конверсия пропана резко увеличивается, а затем продолжает плавно расти, достигая $85 - \! 87\%$ (рис. 2). Небольшие добавки водорода резко увеличивают конверсию кислорода, но затем по мере увеличения концентрации водорода кривая зависимости конверсии кислорода практически выходит на плато. Следует отметить, что содержание водорода в системе значительно выше необходимого для реализации полного превращения кислорода в воду, но, несмотря на это, при всех заданных параметрах процесса (температура и соотношение реагентов) в продуктовом газе фиксировалось присутствие кислорода.

780 Озерский А. В. и др.



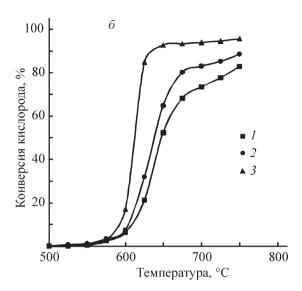


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана (a) и кислорода (δ) от температуры при окислительном крекинге при содержании водорода в исходной смеси (мол%): 1 - 0, 2 - 2.5, 3 - 50.

Резкое изменение конверсии кислорода даже при малых добавках водорода объясняется увеличением количества кислорода, реагирующего с введенным в исходную смесь водородом. В отсутствие добавок водорода кислород в основном расходуется при взаимодействии с пропаном с образованием пропильных радикалов:

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow i-C_3H_7 + HO_2$$
, (1)

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow n-C_3H_7 + HO_2$$
. (2)

При увеличении концентрации водорода в исходной смеси скорость процессов с его участием резко увеличивается. Водород реагирует с кислородом, образуя дополнительное количество активных радикалов:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H^{\bullet} + HO_2^{\bullet},$$
 (3)

$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + O^{\bullet}.$$
 (4)

Водород также может взаимодействовать с радикалом HO_2 с образованием пероксида водорода, распад которого на активные радикалы OH является основным маршрутом разветвления цепи в данной температурной области [6]. Увеличение скорости взаимодействия кислорода с водородом с образованием дополнительных активных радикалов приводит к увеличению конверсии исходных компонентов.

При окислительном крекинге пропана основными продуктами реакции являются метан, этан, этилен, пропилен, оксиды углерода и вода. Суммарная концентрация углеводородных продуктов значительно превышает концентрацию оксидов углерода.

Основным маршрутом образования метана и этилена в исследуемых условиях является распад н-пропильного радикала и пропилена (рис. 3):

$$n-C_3H_7^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + C_2H_4, \tag{5}$$

$$C_3H_6 + H^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + C_2H_4,$$
 (6)

$$CH_3^{\bullet} + H_2 \longrightarrow H^{\bullet} + CH_4.$$
 (7)

Температурная зависимость выхода этилена и метана имеет характерную для разветвленных процессов S-образную форму (рис. 3, *a*). Быстрый рост выхода этилена и метана при температурах 600–650°C обусловлен взаимодействием активных ОН* и пропана с образованием пропильных радикалов. При температурах выше 700°C выход этилена и метана растет за счет термических превращений.

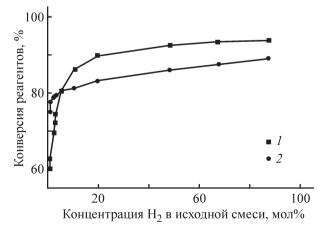
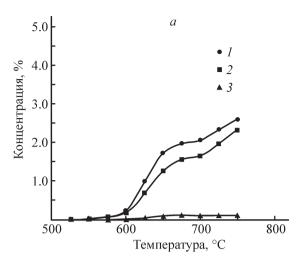


Рис. 2. Зависимость конверсии кислорода (1) и пропана (2) от концентрации водорода в исходной смеси при окислительном крекинге пропана, T = 650°C.



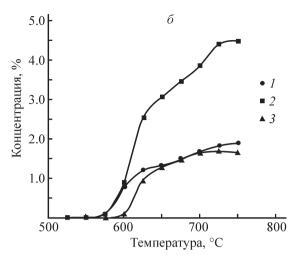


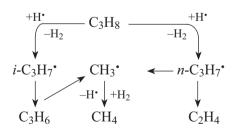
Рис. 3. Зависимость концентрации этилена (1), метана (2) и этана (3) при окислительном крекинге пропана от температуры при начальной концентрации водорода 0 (a), 50% (δ).

В отсутствие водорода этан образуется преимущественно при рекомбинации метильных радикалов, при этом его концентрация на порядок ниже, чем концентрация этилена и метана (рис. 3, a):

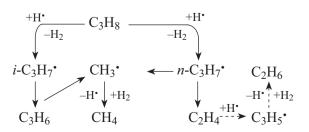
$$CH_3$$
 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_6 . (8)

При введении в исходную смесь водорода наблюдается резкий рост выхода метана и этана, при этом скорость образования этилена снижается лишь при температурах процесса выше 700° С (рис. 3, δ). При окислительном крекинге пропана этилен и метан преимущественно образуются по реакциям (5)–(7), поэтому при увеличении содержания водорода в системе монотонно увеличивается выход метана (рис. 4).

Без добавок Н2



С добавками Н2



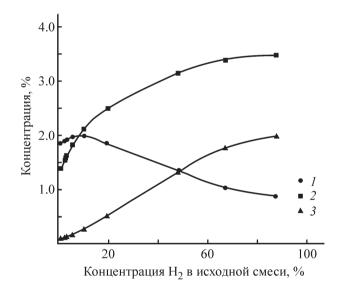


Рис. 4. Зависимость концентрации этилена (1), метана (2) и этана (3) при окислительном крекинге пропана от содержания водорода в исходной смеси, T = 675°C.

Выход этилена (рис. 4) проходит через максимум при $[H_2]_0 \approx 10$ мол%, при дальнейшем увеличении концентрации водорода снижается. Этилен взаимодействует с радикалом H^{\bullet} с образованием этильного радикала, который при избытке водорода с достаточно большой скоростью превращается в этан, концентрация которого монотонно возрастает.

Схемы маршрутов образования основных углеводородных продуктов при окислительном крекинге пропана без водорода и с добавками водорода:

Таким образом, добавление водорода в исходную смесь окислительного крекинга пропана приводит к снижению выхода этилена — целевого углеводородного продукта окислительного крекинга пропана и су-

782 Озерский А. В. и др.

щественному выходу метана и этана. Получаемый при окислительном крекинге компонентов нефтезаводских газов продуктовый газ предлагается без выделения отдельных компонентов использовать в качестве исходного сырья для каталитических процессов карбонилирования и (или) гидроформилирования. Не прореагировавшие в каталитических процессах компоненты могут использоваться как топливный газ [12]. Увеличение содержания метана и этана в продуктах окислительного крекинга приведет к снижению удельной производительности стадии карбонилирования и увеличению объема получаемого топливного газа.

Выводы

Присутствие водорода в смеси изменяет механизм окислительного крекинга пропана, что приводит к промотированию процесса при низких температурах и существенному изменению скоростей образования этилена, этана и метана. Температура начала разветвленного цепного процесса снижается на ~25°C за счет образования дополнительных активных радикалов при взаимодействии водорода с кислородом. За счет увеличения скорости взаимодействия водорода с метильным и этильным радикалами увеличивается выход метана и этана при одновременном снижении концентрации этилена в продуктовом газе. На термические процессы окислительного крекинга, которые протекают при температурах выше ~700°C, присутствие водорода в исходной смеси не оказывает существенного влияния.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00291).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. В. Озерский, К. А. Тимофеев, Я. С. Зимин — проведение экспериментов по окислительному крекингу пропана, хроматографический анализ реагентов и продуктов, анализ и обобщение результатов экспериментов; А. В. Никитин, В. С. Арутюнов — постановка задач исследования, обсуждение полученных результатов экспериментального исследования

окислительного крекинга пропана в присутствии водорода; И. В. Седов — литературный обзор по теме исследования.

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 Тимофеев Кирилл Андреевич,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1914-7358 Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8236-3854 Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0339-0297 Седов Игорь Владимирович, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9648-4895

Список литературы

- [1] *Чурилин А. С., Зеленцова Н. И.* Методы очистки и выделения этилена из сухих газов каталитического крекинга // Экспозиция НЕФТЬ ГАЗ. 2013. № 1. С. 49–53.
- [2] Озерский А. В., Зимин Я. С., Комаров И. К., Никитин А. В., Седов И. В., Фокин И. Г., Савченко В. И., Арутнонов В. С. Окислительный крекинг нефтезаводских газов // ЖПХ. 2019. Т. 92. № S13. С. 1688— 1694. https://doi.org/10.1134/S0044461819130073 [Ozerskii A. V., Zimin Y. S., Komarov I. K., Nikitin A. V., Sedov I. V., Fokin I. G., Savchenko V. I., Arutyunov V. S. Oxidative cracking of oil refinery gases // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 12. P. 1745—1750. https://doi.org/10.1134/S1070427219120162].
- [3] Lange J.-P., Schoonebeek R. J., Mercera P. D. L., van Breukelen F. M. Oxycracking of hydrocarbons: Chemistry, technology and economic potential // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 283. N 1–2. P. 243–253. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.011
- [4] Никитин А. В., Озерский А. В., Афаунов А. А., Седов И. В., Савченко В. И., Арутюнов В. С. Влияние добавок водорода на окислительный крекинг этана // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1559–1565. https://doi.org/10.1134/S0044461818110051 [Nikitin A. V., Ozerskii A. V., Afaunov A. A, Sedov I. V., Savchenko V. I., Arutyunov V. S. Effect of hydrogen addition on oxidative cracking of ethane // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1767–1772. https://doi.org/10.1134/S1070427218110058].
- [5] Wang D., 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. P. 12968–12976. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.077

- [6] *Арутнонов В. С., Стрекова Л. Н.* Кинетические особенности и технологические перспективы парциального окисления легких алканов // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 18–29 [*Arutyunov V. S., Strekova L. N.* Kinetic features and technological perspectives of the partial oxidation of light alkanes // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. N 4. P. 486–497. https://doi.org/10.1134/S1990793112080027].
- [7] Борисов А. А., Трошин К. Я., Скачков Г. И., Колбановский Ю. А., Билера И. В. Влияние добавок водорода на самовоспламенение богатых кислородных метанпропановых смесей // Хим. физика. 2014. Т 33. № 12. С. 45–48. https://doi.org/10.7868/S0207401X1412005X [Borisov A. A., Troshin K. Ya., Skachkov G. I., Kolbanovskii Yu. A., Bilera I. V. Effect of hydrogen additives on the self-ignition of rich oxygen methane-propane mixtures // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 8. N 6. P. 866–869. https://doi.org/10.1134/S1990793114110153].
- [8] Liu Y., Zhang Y., Zhao D., Yin J., Liu L., Shu C. Experimental study on explosion characteristics of hydrogen-propane mixtures // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 40. P. 22712–22718. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.064

- [9] Li Y., Bi M., Gao W., Zhou Y., Huang L. Interaction of flame instabilities and pressure behavior of hydrogenpropane explosion // J. Loss. Prev. Process Ind. 2020. V. 64. ID 104078. https://doi.org/10.1016/j.jlp.2020.104078
- [10] *Бунев В. А., Намятов И. Г., Бабкин В. С.* О механизме ингибирования пропаном пламени водорода // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 39–45.
- [11] Замащиков В. В., Намятов И. Г., Бунев И. Г. Особенности механизма распространения пламени в богатых смесях водород пропан воздух // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 5. С. 30–41.
- [12] Савченко В. И., Арутонов В. С., Фокин И. Г., Никитин А. В., Седов И. В. Регупирование топливных характеристик жирных и попутных нефтяных газов парциальным окислением углеводородов С₂₊ // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 177—185 [Savchenko V. I., Arutyunov V. S., Fokin I. G., Nikitin A. V., Sedov I. V. Adjustment of the fuel characteristics of wet and associated petroleum gases by partial oxidation of C₂₊ hydrocarbons // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 3. P. 236—243. https://doi.org/10.1134/S0965544117020232].