

*На правах рукописи*

**ПАЛАНКОЕВА Анна Сергеевна**

**Влияние давления и гетерогенных процессов на окислительный  
крекинг легких алканов**

1.4.14 – кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

Научный руководитель: **Арутюнов Владимир Сергеевич**  
доктор химических наук  
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Писаренко Елена Витальевна**  
доктор технических наук  
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
профессор

**Кудряшов Сергей Владимирович**  
доктор химических наук  
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук  
главный научный сотрудник

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук

Защита состоится 21 июня 2023 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Автореферат разослан 21 апреля 2023 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 19 апреля 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.243.02  
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Углеводородные (УВ) газы являются одним из наиболее обильных и доступных источников сырья для производства разнообразных химических продуктов. Особенно привлекательны в качестве химического сырья газы с высоким содержанием гомологов метана, такие как попутные нефтяные газы (ПНГ), нефтезаводские газы, сланцевый газ и ряд других. Однако значительная доля ПНГ все еще сжигается, что наносит большой экологический ущерб, а также лишает промышленность дополнительного источника ценных УВ. Существующие методы квалифицированной переработки ПНГ для удаленных, мало- и среднересурсных месторождений, нефтяных платформ нерентабельны, поэтому до сих пор можно наблюдать факелы с горящим ПНГ. Основная проблема заключается в невозможности использовать для утилизации ПНГ на таких месторождениях известные технологии, рассчитанные на крупнотоннажное производство.

Серьезной проблемой является также то, что природный газ представляет совокупность непостоянных по составу композиций из легких алканов (ЛА) от  $C_1$  до  $C_5$  и более тяжелых фракций. Разделение этих компонент требует сложного дорогостоящего оборудования и больших затрат энергии. Химическая переработка таких УВ смесей, особенно каталитическими методами, представляет собой непростую задачу, поскольку реакционная способность алканов  $C_1$ – $C_{5+}$  может различаться на порядки. Использование таких газов в качестве топлива для современных энергоустановок практически невозможно без предварительного выделения тяжелых фракций. Поэтому создание рентабельных методов химической переработки природных и попутных газов имело бы большой экономический эффект.

Одно из перспективных направлений химической переработки природных и попутных газов – их некаталитический селективный окислительный крекинг. Процесс проводится в присутствии небольшой добавки воздуха при температурах 925–1025 К. На основе селективного окислительного крекинга тяжелых компонентов ПНГ, практически не затрагивающего его метановую

составляющую, был разработан и испытан метод подготовки газа для питания газопоршневых энергоустановок; предложена концепция конверсии газа в жидкие продукты (ГЖК), позволяющая получать из природного газа без его предварительной конверсии в синтез-газ большой ассортимент химических продуктов с высокой добавленной стоимостью. Для практического использования таких процессов необходимо всестороннее кинетическое исследование их механизма. Оно должно включать экспериментальные исследования в сочетании с кинетическим моделированием радикально-цепных процессов (РЦП), так как только экспериментальным путем невозможно установить все многообразие поведения таких сложных систем. В свою очередь, это требует адаптации и модификации существующих кинетических механизмов для адекватного описания поведения исследуемых систем в конкретных условиях.

В настоящее время известен ряд кинетических механизмов парциального окисления метана – основного компонента ПНГ. Однако число литературных механизмов, описывающих окисление гомологов метана при умеренных (ниже 1500 К) температурах невелико. В своих прогнозах они иногда достаточно сильно расходятся между собой, поэтому выбор, верификация и адаптация механизма для конкретных условий является важной задачей исследования.

**Цель и задачи исследования.** Целью данной работы является определение роли давления и гетерогенных факторов в процессе окислительного крекинга ЛА. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести комплекс экспериментальных исследований пиролиза и окислительного крекинга ЛА (этана и пропана) в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–3 атм).
2. Среди существующих кинетических механизмов, используемых для описания окислительной конверсии ЛА, выбрать оптимальный, позволяющий корректно интерпретировать полученные экспериментальные данные.

3. На основе кинетического моделирования установить и проанализировать основные закономерности окислительного крекинга ЛА.

**Научная новизна.** В области температур 800–1100К и давлений 1–15 атм при термическом пиролизе ЛА давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта в проточном реакторе.

Показано, что для корректного описания кинетики окисления алканов в условиях реакторов лабораторного масштаба необходим учет гетерогенных процессов на поверхности реактора с участием промежуточных кислородсодержащих соединений. Разработана методика такого учета.

Показано, что дополнение литературных кинетических моделей газофазного окисления ЛА блоком реакций, описывающих взаимодействие газофазных компонентов с поверхностью реактора, позволяет количественно описывать кинетику этих процессов в условиях реальных реакторов лабораторного масштаба.

На основе анализа экспериментальных данных и результатов моделирования установлены основные кинетические закономерности окислительного крекинга ЛА в области низких (800–1100 К) температур и давлений (1–3 атм).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Показана возможность количественного кинетического описания процессов окисления ЛА в реакторах лабораторного масштаба. Это открывает возможность использования получаемых в них результатов для анализа закономерностей этих процессов в реальных условиях и их оптимизации.

**Методы исследования.** В работе использованы экспериментальные методы исследования кинетики сложных газофазных процессов и расчетные методы кинетического анализа. Эксперименты проводились на установках проточного и перепускного типа. Для определения состава реакционной смеси и продуктов использовался метод газовой хроматографии. Кинетические расчеты

проводились на основе детальных кинетических моделей в программной среде Chemical Workbench.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. В области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–3 атм) давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта при термическом пиролизе ЛА. С ростом давления возрастают концентрации всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект постоянства концентраций указывает на пропорциональное возрастание скорости превращения реагентов.
2. Наиболее корректно процессы окислительной конверсии ЛА в области умеренных температур и давлений описывают механизмы NuigMech 1.1 и Ranzi.
3. Дополнение механизмов NuigMech 1.1 и Ranzi блоком гетерогенных реакций с участием кислородсодержащих соединений в рассматриваемых условиях позволяет получить количественное соответствие результатов моделирования экспериментальным данным.

**Степень достоверности полученных результатов.** Достоверность полученных экспериментальных результатов обусловлена воспроизводимостью массива данных, полученных с использованием базовых методов физико-химического анализа (газовая хроматография, анализ газовых смесей на инфракрасных модулях и электрохимических сенсорах). Достоверность расчетных данных опирается на использование литературных кинетических моделей, которые были подтверждены результатами различных экспериментов по парциальному окислению легких УВ.

**Личный вклад автора.** Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования, анализ состава реагентов и продуктов проводились при его участии. Термодинамический анализ и моделирование кинетики выполнены лично автором.

**Апробация работы.** Результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на: IV International Conference «Current Problems of Chemical Physics» (Ереван, Армения, 2015), III Всероссийской молодежной конференции "Успехи химической физики" (Черноголовка, Россия 2016), V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия 2016), XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Поведники, Россия 2019), XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, Россия 2018), MACSPro'2021 (Москва, Россия 2021), XXXIII Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия 2021), XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021" (Москва, Россия 2021).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 6 работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, формулировки основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 120 страницах и содержит 49 рисунков, 8 таблиц и библиографию из 124 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования. Описаны основные результаты, их научная новизна и практическая значимость. Приведены положения, выносимые на защиту, и обозначены объем и структура диссертации.

**В главе 1** приведен обзор литературных данных, относящихся к влиянию различных параметров на процесс окисления легких алканов и, как следствие, на механизм этого процесса. Описаны подходы к моделированию и возможности редуцирования моделей. Обсуждаются имеющиеся в литературе данные о применимости различных кинетических баз данных к моделированию окислительного крекинга легких алканов.

**В главе 2** приведена схема используемой лабораторной установки, описана методика проведения экспериментов, дано описание методов анализа состава исходных реагентов и продуктов превращения газовой хроматографией. Приведены характеристики используемых газов. Дано краткое описание анализируемых кинетических механизмов и возможных каналов влияния кварцевой поверхности реактора на исследуемые процессы. Описан пакет Chemical Workbench, на основе которого проводится кинетическое моделирование.

Эксперименты по исследованию кинетических закономерностей окислительного крекинга легких алканов проводились на лабораторной установке проточного типа с кварцевым реактором с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм. Нагрев реактора осуществлялся с помощью трех независимых электронагревателей, что позволяло поддерживать достаточно равномерный температурный профиль в высокотемпературной зоне реактора, длина которой составляла приблизительно 200 мм. В экспериментах использовались следующие баллонные газы: азот особой чистоты первого сорта (99.999 %), гелий марки «А» (99.995 %), кислород повышенной чистоты (99.7 %), метан чистый (99.99 %), этан чистый (99.99 %), пропан чистый

(99.99 %). Исследование окислительного крекинга индивидуальных углеводородов  $C_2$ – $C_3$  проводилось в области температур от 770 до 1023 К и давлений от 1 до 3 атм. Время пребывания реагентов в изотермической части реактора  $t_p$  изменялось в диапазоне от 0.3 до 5.3 с.

Состав газа анализировался на газовом хроматографе марки «Кристалл 5000», который имел три параллельных аналитических канала, что позволяло одновременно учитывать все компоненты газа. Хроматограф оснащен тремя детекторами – одним пламенно-ионизационным (ПИД) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП).

При кинетическом моделировании использовалась модель адиабатического реактора идеального вытеснения с постоянным давлением внутри. С помощью пакета Chemical Workbench проведены расчеты для условий, примерно соответствующих экспериментам в реакторе идеального вытеснения. Длина реактора принимается равной 20 см, а площадь сечения – 127.17 мм<sup>2</sup>. Алкановоздушная смесь подается в реактор при начальном соотношении  $[O_2]_0/[C_nH_{2n+2}]_0=0.5-1.0$  и температуре 773–1023 К. Давление внутри реактора находится в диапазоне 1–15 атм. Скорость расхода алкановоздушной смеси  $5 \cdot 10^{-6}$  нм<sup>3</sup>/с. Для моделирования окисления метан–этан–пропановых смесей были использованы модели, указанные в таблице 1.

**В главе 3** представлены полученные результаты и проведено их обсуждение. Для анализа общих кинетических закономерностей окисления легких алканов необходимо было убедиться в возможности надежного кинетического анализа в рассматриваемых условиях окисления первого представителя гомологического ряда алканов – метана, поскольку блок элементарных стадий его окисления является основой кинетических механизмов окисления всех его гомологов. Для подтверждения предложенных низкотемпературных механизмов окисления метана был выбран процесс парциального окисления метана в метанол (ПОММ), поскольку по этому процессу имеется большой объем экспериментальных результатов. По числу представленных в литературе кинетических механизмов его окисления метан

является лидером среди остальных алканов. Из большого числа механизмов было отобрано 15 кинетических моделей по первичному признаку – наличию блока получения метанола, позволяющему хотя бы в первом приближении провести сравнение с экспериментальными результатами. Затем были отобраны 6 моделей, которые более реалистично по сравнению с остальными описывают процесс парциального

Таблица 1. Модели, используемые в работе

Модель	Обозначение на графиках
Vedeneev et al.	<i>a</i>
Ranzi et al.	<i>б</i>
NUI Galway Natural gas	<i>в</i>
Battin-Leclerc et al.	<i>г</i>
Rasmussen et al.	<i>д</i>
Lodeng	<i>e</i>
UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism.	<i>ж</i>
<i>C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> detailed mechanism with Methanol and NO<sub>x</sub></i>	<i>з</i>
Butan NUI	<i>и</i>
Methane/Propane oxidation mechanism	<i>к</i>
<i>C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> San Diego Mechanism</i>	<i>л</i>
NuigMech 1.1	<i>м</i>
GRI-Mech 3.0	<i>н</i>
<i>C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> Alkane oxidation mechanism</i>	<i>п</i>
Heptane NUI	<i>р</i>
Hexane NUI	<i>с</i>
NUI Galway Natural gas 3	<i>т</i>
NUI Galway Natural gas 2 LOW	<i>у</i>
NUI Galway Natural gas 2 HIGH	<i>ф</i>

окисления метана в метанол: механизмы Веденеева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Lodeng (6).

Важнейшими характеристиками любого экзотермического разветвленно-цепного процесса являются период индукции (период задержки воспламенения) и максимальный разогрев реагирующей смеси. По этим параметрам модели Rasmussen (5) и Lodeng (6) практически выпадают из общего тренда, что указывает на их серьезные изъяны (см. рисунок 1).

Следующая группа расчетов описывает распределение концентрации метанола по длине реактора (см. рисунок 2). По кинетике образования метанола из рассматриваемой группы механизмов опять резко выпадает механизм Lodeng (6), согласно которому концентрация метанола практически сразу падает до нуля, что не соответствует действительности. Также не проходит и механизм Battin-Leclerc (4), дающий слишком низкую концентрацию метанола.

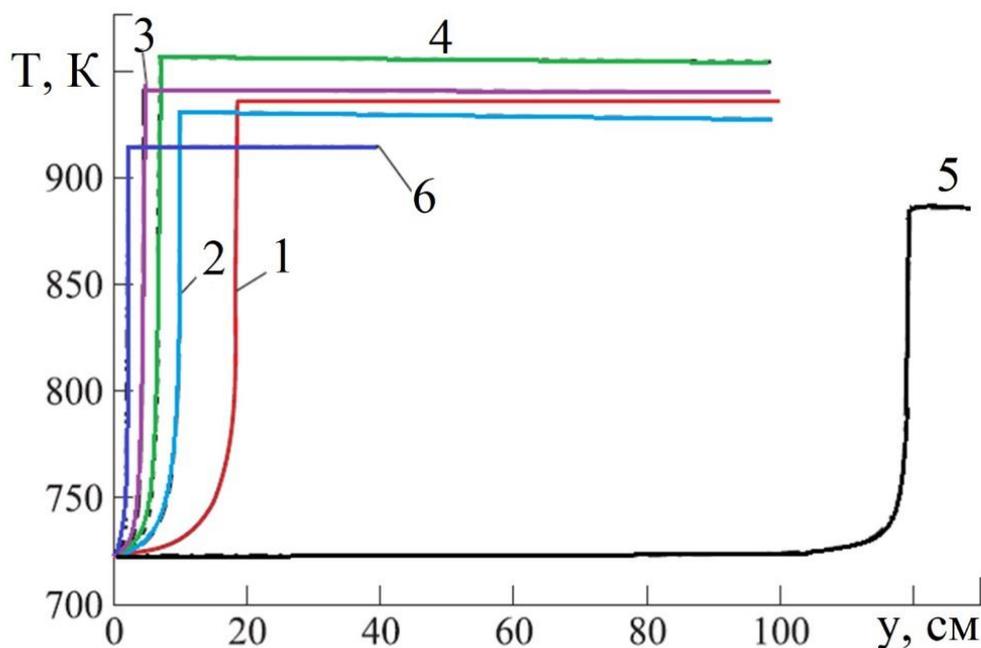


Рисунок 1. Расчет распределения температуры по длине реактора при использовании кинетических моделей: 1 – а, 2 – б, 3 – в, 4 – г, 5 – д, 6 – е. Метановоздушная смесь с начальным отношением  $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0.05$ ,  $P = 80$  атм и начальной температурой  $T = 723$  К

Наиболее подходящими по данному параметру можно считать механизмы Веденеева (1) и Ranzi (2), результаты расчета по которым наиболее близки к экспериментальным.

Расчет распределения концентрации формальдегида по длине реактора (см. рисунок 3) также показал существенное расхождение между механизмами. Наиболее адекватные экспериментальным значениям результаты опять показали механизмы Веденеева (1) и Ranzi (2). Но если концентрация метанола по механизму Ranzi (2) была заметно выше, чем по механизму Веденеева (1), то для формальдегида это соотношение противоположное. Можно предположить несбалансированность каналов образования этих продуктов в одном из этих механизмов, причем, по результатам сравнения с экспериментальными данными, скорее в механизме Ranzi (2). В механизме Battin-Leclerc (4) концентрация

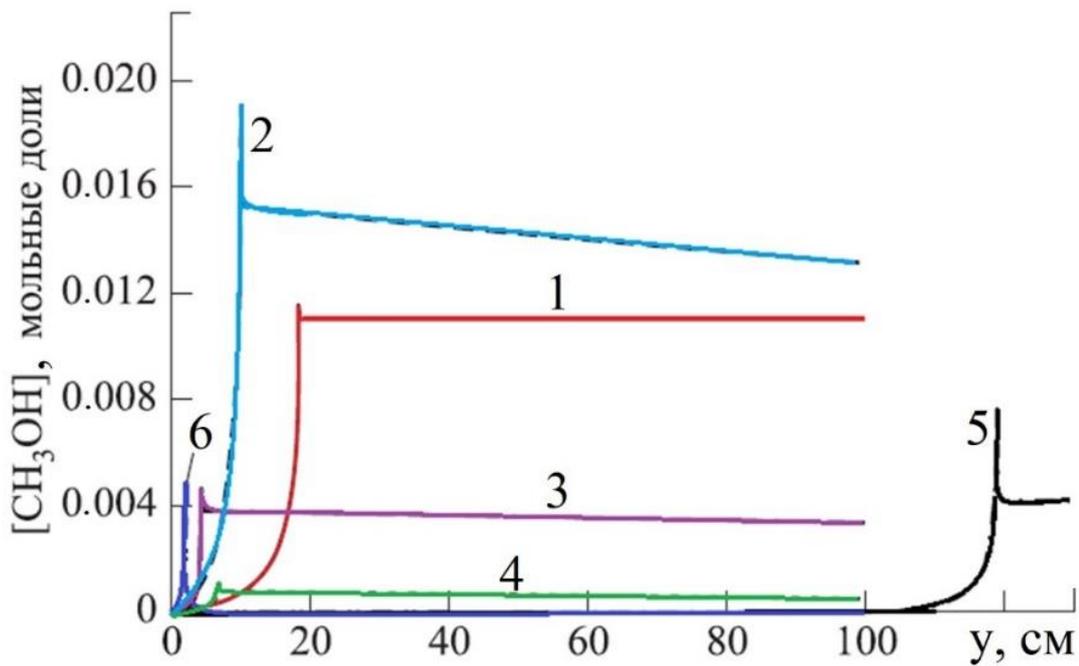


Рисунок 2. Расчет распределения концентрации метанола по длине реактора при использовании кинетических моделей: 1 – а, 2 – б, 3 – в, 4 – г, 5 – д, 6 – е. Метановоздушная смесь с начальным отношением  $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0.05$ ,  $P = 80$  атм начальной температурой  $T = 723$  К

формальдегида падает практически до нуля, а в механизмах Rasmussen (5) и Lodeng (6) она почти такая же или выше, чем метанола, что также не соответствует экспериментальным результатам. Таким образом, на основании проведенного анализа можно сделать вывод, что кинетические особенности окисления метана в области умеренных ( $T < 1400$  К) температур наиболее правдоподобно описываются механизмами Веденеева и Ranzi. В то же время механизм Веденеева предназначен только для анализа окисления метана и в принципе не может использоваться при исследовании более тяжелых углеводородов.

Для оптимизации процессов окислительного крекинга крайне важно понимание влияния давления на эти процессы. Ранее на основе экспериментально установленного влияния давления на окислительный крекинг этана было сделано предположение, что оно связано с окислительными стадиями процесса, а на его термические стадии давление влияет слабо. Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов по пиролизу

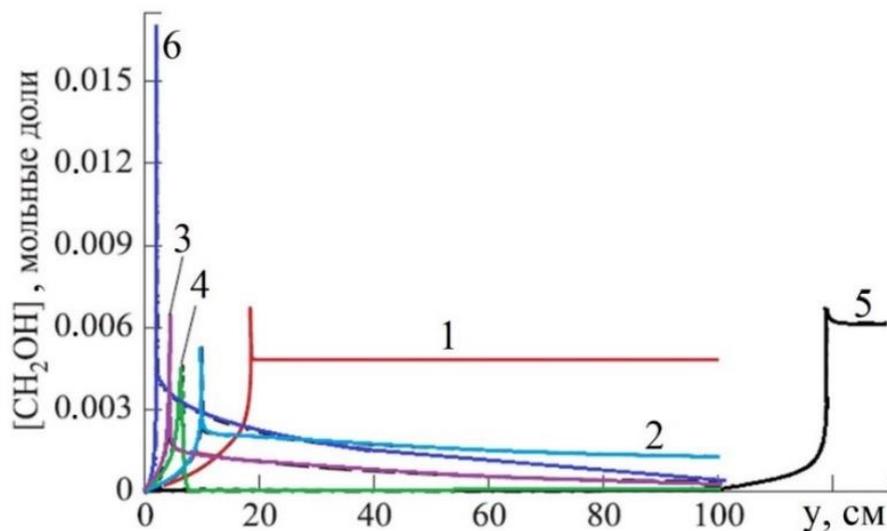


Рисунок 3. Расчетное распределение концентрации формальдегида по длине реактора при использовании кинетических моделей: 1 – а, 2 – б, 3 – в, 4 – г, 5 – д, 6 – е. Метановоздушная смесь с начальным отношением  $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0.05$ ,  $P = 80$  атм и начальной температурой  $T = 723$  К

этана с последующим моделированием этого процесса на основе механизма NuMech 1.1. Полученное согласие экспериментальных данных с результатами кинетического моделирования позволяет расширить диапазон исследуемых давлений за пределы экспериментальных возможностей используемого оборудования (см. рисунок 4). Так, кинетический расчет был проведен при значительно более высоких давлениях 10 атм и 15 атм (см. рисунок 5). Видно, что изменение давления в диапазоне 1–15 атм не оказывает существенного влияния на мольные концентрации реагентов и продуктов при термическом пиролизе этана. Аналогичные результаты были получены и при увеличении начальной концентрации этана в 2 раза. Это является серьезным аргументом в пользу сделанного ранее предположения о влиянии давления в основном на окислительные стадии процесса окисрекинга этана.

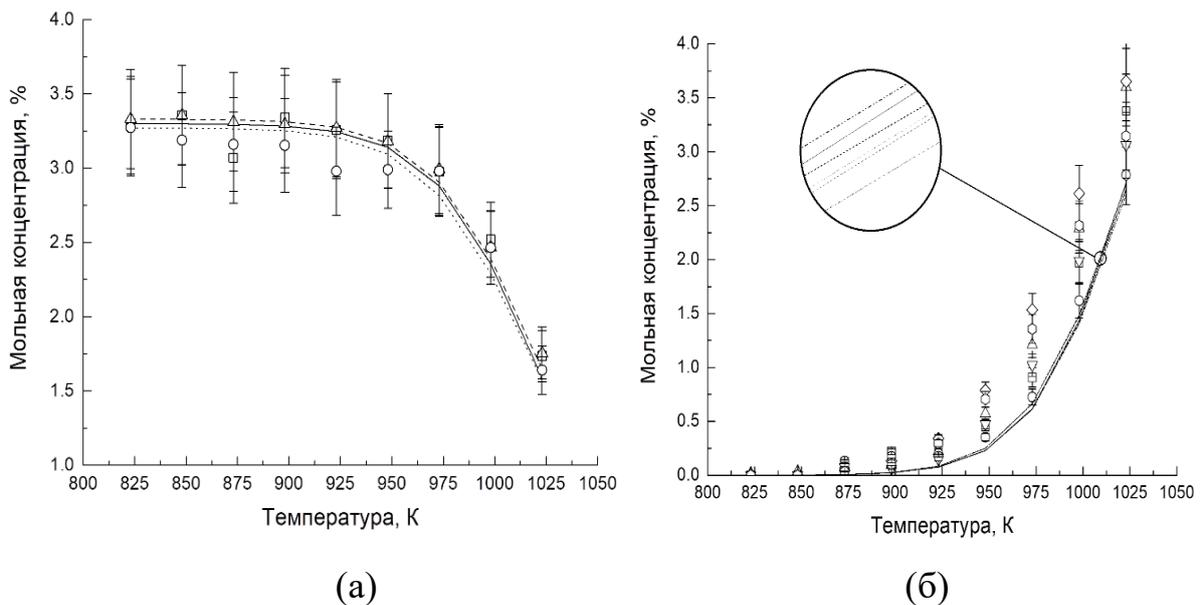


Рисунок 4. Температурная зависимость концентрации этана от условий проведения пиролиза: а –  $[C_2H_6]_0 = 3.3\%$  мольн., остальное – азот; б –  $[C_2H_6]_0 = 6.1–6.4\%$  мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные:  $\square$  –  $P = 1$  атм;  $\Delta$  –  $P = 2$  атм;  $\circ$  –  $P = 3$  атм. Линии – результаты моделирования по механизму *m*: сплошная –  $P = 1$  атм; штриховая –  $P = 2$  атм; пунктирная –  $P = 3$  атм. Время пребывания смеси  $t = 2$  с

Следующим этапом стало исследование температурной зависимости окислительного крекинга этана. При атмосферном давлении, начальной концентрации этана  $[C_2H_6]_0 = 5.03\%$ , кислорода  $[O_2]_0 = 2.48\%$  наблюдается быстрый рост конверсии реагентов при температурах выше 930 К. При  $T > 960$  К конверсия кислорода достигает 100%. На рисунке 6 представлена температурная зависимость конверсии реагентов при окискрекинге этана, а также результаты моделирования этого процесса по модели Ranzi. Наблюдается явное расхождение примерно в 50 К. Моделирование по другим кинетическим моделям, построенным на этих же принципах, показывает схожий результат, систематически занижая температуру начала быстрого роста конверсии реагентов также на 50 К. Температура начала образования этилена, одного из основных продуктов окислительной конверсии этана, так же оказывается заниженной примерно на 50 К (см. рисунок 6).

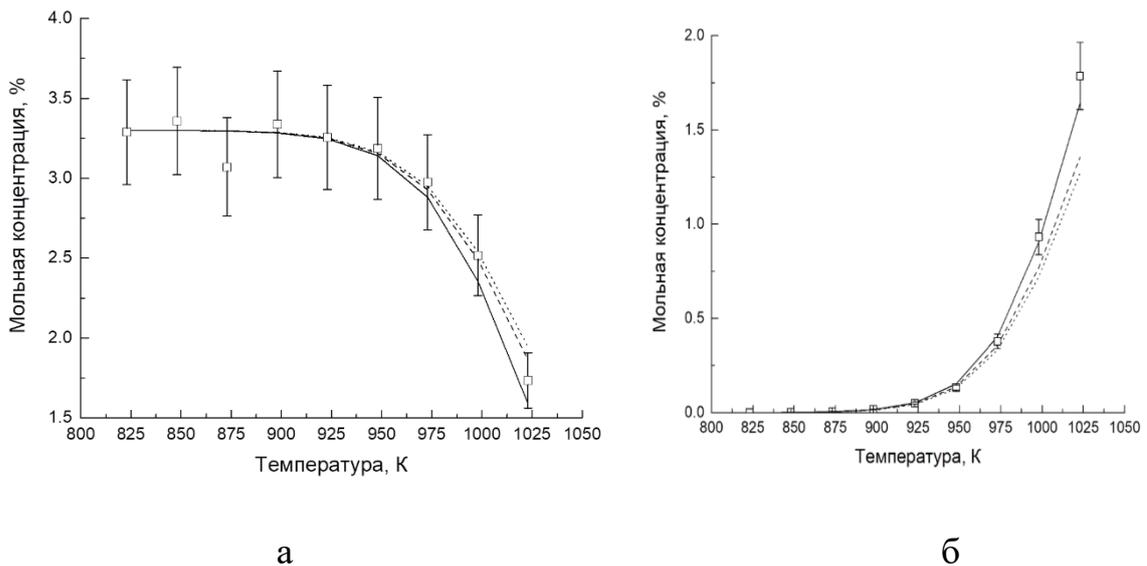


Рисунок 5. Расчетные температурные зависимости концентраций от условий проведения пиролиза: а – этана, б – водорода.  $[C_2H_6]_0 = 3.29\%$  мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные,  $P = 1$  атм. Линии – результаты моделирования по механизму *m*: сплошная линия –  $P = 1$  атм, штриховая линия –  $P = 10$  атм, пунктирная линия –  $P = 15$  атм. Время пребывания смеси  $t = 2$  с

Проведенное сопоставление данных эксперимента и результатов кинетического моделирования процесса газофазного окисления этана на базе известных литературных моделей показало, что практически все они занижают температуру начала быстрого роста конверсии реагентов. Это связано с тем, что указанные механизмы не учитывают вклад гетерогенных реакций на поверхности кварцевого реактора, в результате которых пероксидные радикалы  $\text{HO}_2$  и пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  частично переходят в воду  $\text{H}_2\text{O}$  и кислород  $\text{O}_2$ , которые затем в результате десорбции возвращаются обратно в газовую фазу, что приводит к снижению температуры начала быстрого роста конверсии реагентов при окискрекинге ЛА. Для проверки данного предположения в механизмы Nuigmesch 1.1 и Ranzi были добавлены гетерогенные реакции (см. таблицу 2), способствующие превращению на поверхности реактора пероксидных радикалов и пероксида водорода в воду и кислород, а также  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ .

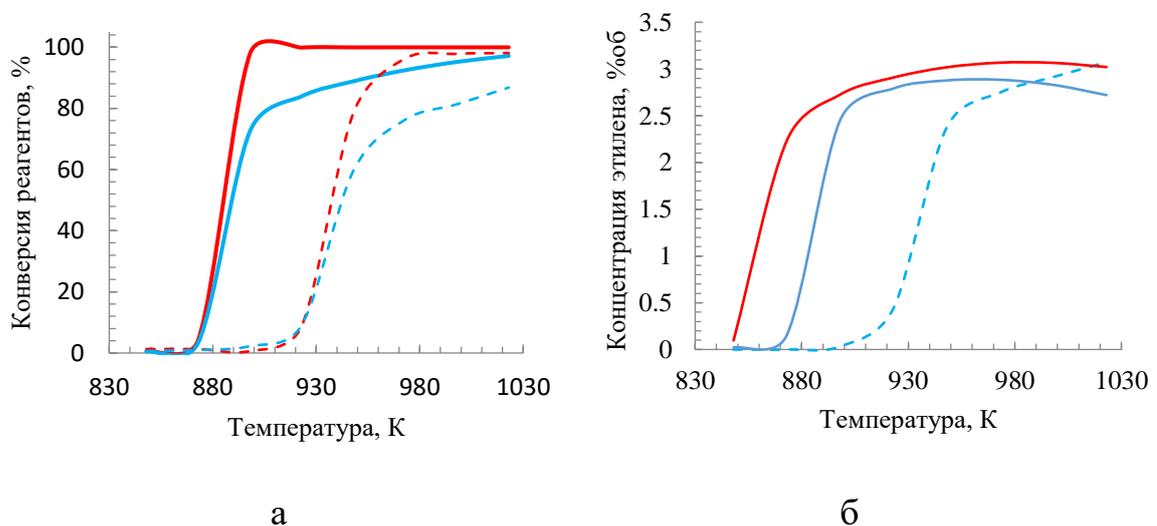


Рисунок 6. Температурные зависимости: а – конверсии этана (голубые кривые) и кислорода (красные кривые), кинетическое моделирование проводилось по механизму б; б – концентрации этилена при окискрекинге этана, кинетическое моделирование проводилось по механизмам: красная кривая – л, синяя – б. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование.  $P = 1$  атм

Также добавлены частицы  $\equiv\text{Si}\cdot$ ,  $\equiv\text{SiO}\cdot$ ,  $\equiv\text{SiOO}\cdot$ ,  $\equiv\text{SiOH}$  и  $\equiv\text{SiOOH}$ , термодинамические характеристики которых представлены в таблице 3. Расчет термодинамических характеристик указанных частиц проводился на основе литературных данных.

На рисунке 7 наряду с экспериментальными результатами представлены температурные зависимости концентраций реагентов и основных продуктов при оксикрекинге этана, полученные моделированием по механизмам Nuigmech 1.1 (см. рисунок 7 а, б) и Ranzi (см. рисунок 7 в, г), дополненным

Таблица 2. Реакции, вводимые в модель

Реакция	$A_i$ , моль/л·сек	n	$E_i$ , ккал/моль
$\text{HO}_2 + \{\equiv\text{SiO}\cdot\} \rightarrow \text{O}_2 + \{\equiv\text{SiOH}\}$ ,	1.2E+06	0	5.54
$\text{HO}_2 + \{\equiv\text{SiOH}\} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \{\equiv\text{SiO}\cdot\}$	8.4E+05	0	4.266
$\text{HO}_2 + \{\equiv\text{SiOO}\cdot\} \rightarrow \text{O}_2 + \{\equiv\text{SiOOH}\}$	8.4E+06	0	10.584
$\text{H}_2\text{O}_2 + \{\equiv\text{SiOO}\cdot\} \rightarrow \text{HO}_2 + \{\equiv\text{SiOOH}\}$	7.76E+14	0	0.108
$\text{HO}_2 + \{\equiv\text{Si}\cdot\} \rightarrow \text{OH} + \{\equiv\text{SiO}\cdot\}$	1.03E+09	0	0
$\text{OH}\cdot + \{\equiv\text{SiOH}\} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \{\equiv\text{SiO}\cdot\}$	1.2E+08	0	4.131
$\text{OH} + \{\equiv\text{SiOOH}\} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \{\equiv\text{SiOO}\cdot\}$	7E+05	0	8.505
$\text{CO} + \{\equiv\text{SiOO}\cdot\} \rightarrow \text{CO}_2 + \{\equiv\text{SiO}\cdot\}$	7E+05	0	0
$\text{CO} + \{\equiv\text{SiO}\cdot\} \rightarrow \text{CO}_2 + \{\equiv\text{Si}\cdot\}$	1.2E+07	0	0

Таблица 3. Термодинамические характеристики частиц  $\equiv\text{Si}\cdot$ ,  $\equiv\text{SiO}\cdot$ ,  $\equiv\text{SiOO}\cdot$ ,  $\equiv\text{SiOH}$  и  $\equiv\text{SiOOH}$

	$\Delta H^0_{298}$ , ккал/моль	$S^0_{298}$ , кал/(моль·К)	$C_p/R$
$\equiv\text{Si}\cdot$	46.431	37.811	2.514
$\equiv\text{SiO}\cdot$	-22.415	47.27	3.504
$\equiv\text{SiOO}\cdot$	-26.418	51.127	3.888
$\equiv\text{SiOH}$	-74.35	53.636	8.074
$\equiv\text{SiOOH}$	-62.142	54.79	8.465

указанными гетерогенными стадиями. Давление  $P = 1$  атм, состав смеси на входе в реактор

$$\text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_2 / \text{N}_2 = 0.0943 / 0.0216 / 0.8841. \quad (1)$$

Эксперименты по оксикрекингу этана были проведены также при повышенном давлении. На рисунке 8 представлены температурные зависимости концентраций реагентов и основных продуктов при оксикрекинге этана:

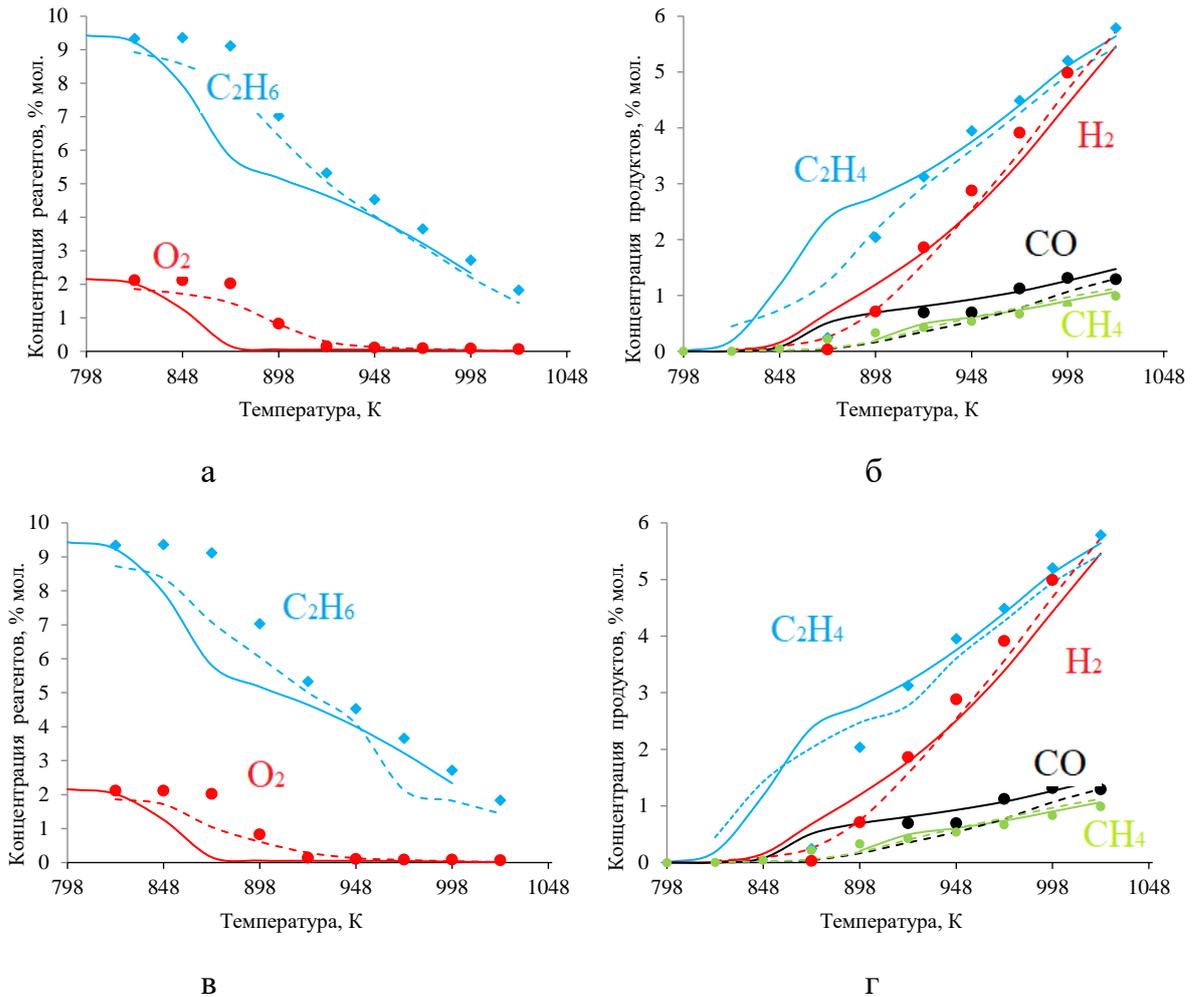


Рисунок 7. Температурные зависимости концентраций веществ при оксикрекинге этана: а, в – реагентов; б, г – основных продуктов. Символы – результаты эксперимента. Сплошные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму *м* (а, б) и по механизму *б* (в, г) без учета и с учетом реакций на поверхности реактора  $P = 1$  атм, состав смеси на входе в реактор (1), время пребывания  $t = 1.8$  с

экспериментальные значения, результаты кинетического моделирования по механизму Nuigmech 1.1 (см. рисунок 8 а, б), Ranzi (см. рисунок 8 в, г) и по ним же, дополненным гетерогенными стадиями при давлении  $P = 2$  атм. Время пребывания  $t = 2.4$  с. Состав смеси на входе в реактор

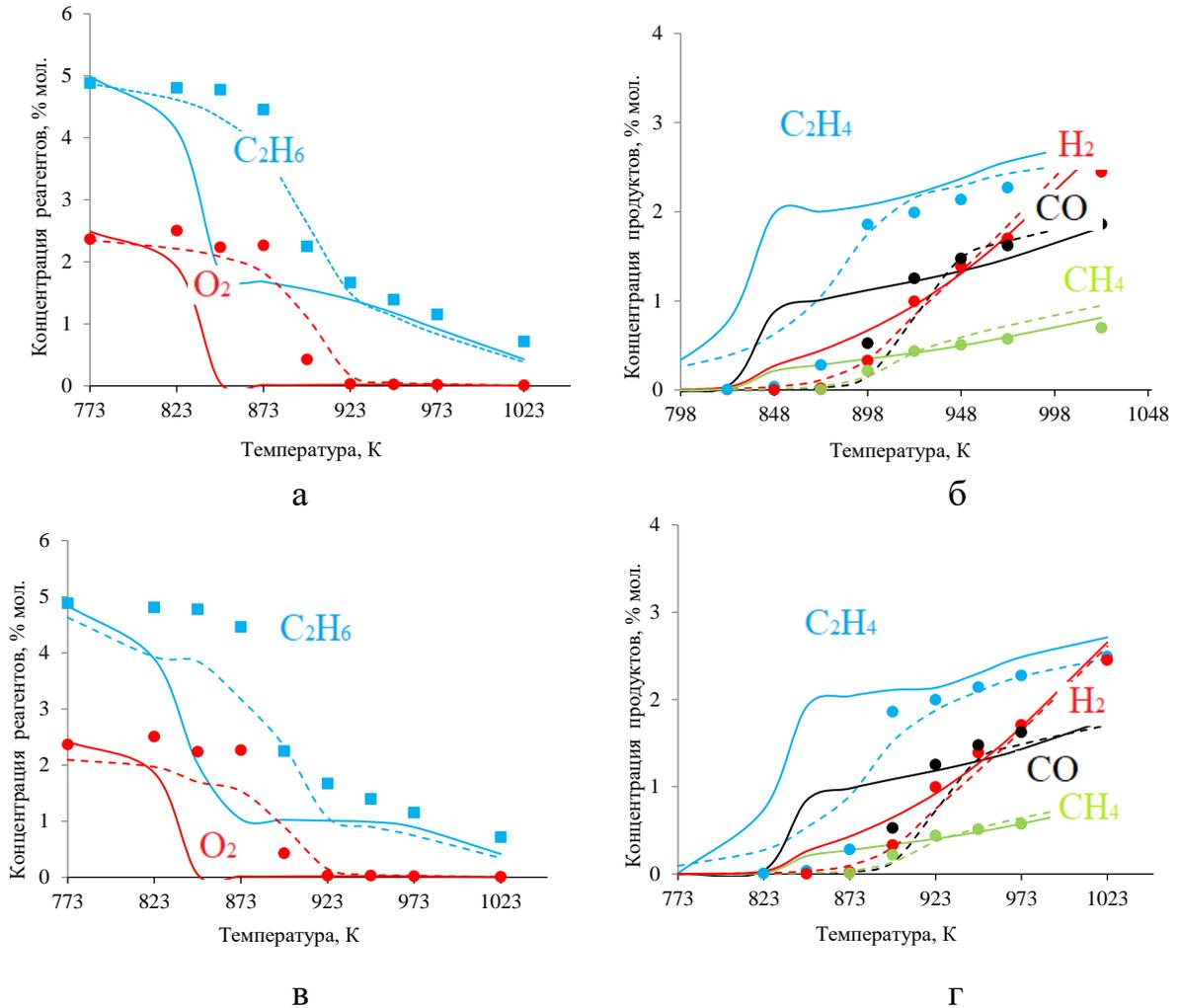


Рисунок 8. Температурные зависимости концентраций веществ при окислении этана: а – реагентов; б – основных продуктов. Символы – результаты эксперимента. Сплошные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму  $m$  (а, б) и по механизму  $\bar{b}$  (в, г) без учета и с учетом реакций на поверхности реактора.  $P = 2$  атм, состав смеси на входе в реактор соответствует указанному в (2), время пребывания  $t = 2.4$  с

При повышении давления обе модели, дополненные гетерогенными реакциями, показывают хорошее согласие данных экспериментов с результатами моделирования. В случае использования модели Nuigmech 1.1 результаты точнее, в связи с чем для дальнейших расчетов использовалась именно эта модель. Таким образом, получилась хорошая сходимость результатов моделирования с экспериментами. А это значит, что введение гетерогенных реакций позволяет описывать количественно процесс окислительного крекинга этана.

Эксперименты по пиролизу пропана при различных давлениях были проведены аналогично тому, как это было сделано для этана. Представленные на рисунке 9 экспериментальные результаты показывают, что и в случае

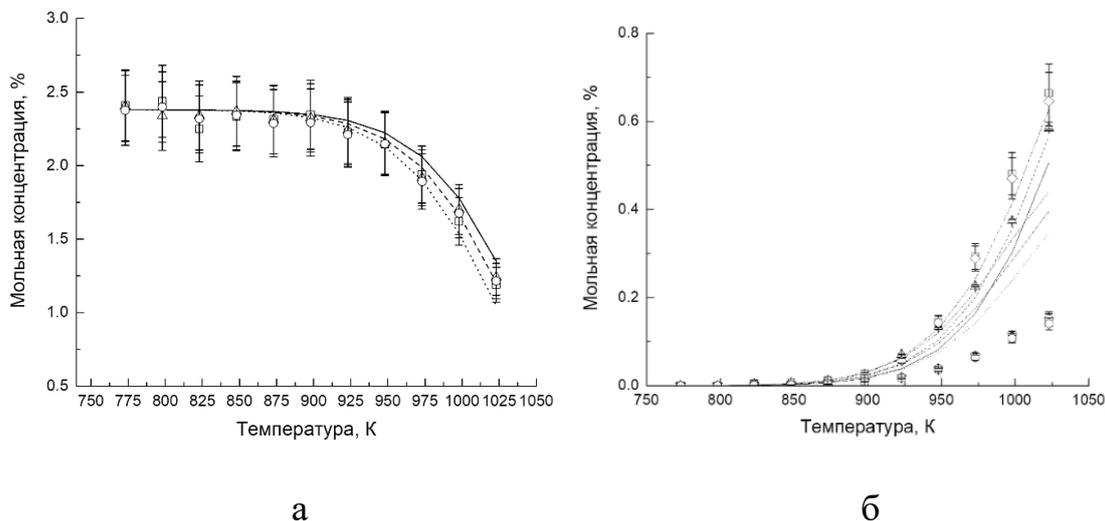


Рисунок 9. Температурная зависимость концентрации пропана (а) и образования основных продуктов (б): а – символами обозначены экспериментальные данные:  $\square$  –  $P = 1$  атм;  $\Delta$  –  $P = 2$  атм;  $\circ$  –  $P = 3$  атм. Линии – результаты моделирования по механизму  $m$ : сплошная –  $P = 1$  атм; штриховая –  $P = 2$  атм; пунктирная –  $P = 3$  атм; б – символами обозначены экспериментальные данные:  $\square$  –  $H_2$ ,  $P = 1$  атм;  $\Delta$  –  $H_2$ ,  $P = 2$  атм;  $\diamond$  –  $H_2$ ,  $P = 3$  атм;  $\circ$  –  $C_3H_6$ ,  $P = 1$  атм;  $\nabla$  –  $C_3H_6$ ,  $P = 2$  атм;  $\hexagon$  –  $C_3H_6$ ,  $P = 3$  атм. Линии – результаты моделирования по механизму  $m$ : сплошная линия –  $H_2$ ,  $P = 1$  атм; штриховая линия –  $H_2$ ,  $P = 2$  атм; штрихпунктирная линия с двумя точками –  $H_2$ ,  $P = 3$  атм; пунктирная линия –  $C_3H_6$ ,  $P = 1$  атм; штрихпунктирная линия –  $C_3H_6$ ,  $P = 2$  атм; штриховая линия с короткими штрихами –  $C_3H_6$ ,  $P = 3$  атм.  $[C_3H_8]_0 = 2.3\text{--}2.4\%$  мольн., остальное – азот. Время пребывания смеси  $t = 2$  с

термического пиролиза пропана влияние давления на выход продуктов пренебрежимо мало. Этот вывод подтверждается также результатами кинетического моделирования по механизму *m* (см. рисунок 9). В случае пиролиза пропана при увеличении давления наблюдается небольшое расхождение между экспериментальными данными и результатами моделирования, так как образующийся пропилен также частично подвергается пиролизу с образованием этилена и других продуктов. Однако если расчеты достаточно хорошо описывают выход водорода при пиролизе пропана, то расчетный выход пропилена явно завышен, что, видимо, можно отнести к недостаткам модели, требующим ее доработки.

На основании представленных результатов можно заключить, что при постоянном времени контакта влияние давления на выход продуктов при пиролизе пропана пренебрежимо мало, также как и в случае этана. Следует ожидать, что роль давления незначительна при термическом пиролизе и других ЛА.

Экспериментальное исследование окислительного крекинга пропана также проводилось на установке проточного типа в диапазоне температур 848–1023 К при атмосферном давлении в среде метана – основного компонента ПНГ, реакционная способность которого сильно ниже, чем у его гомологов и инертного газа-разбавителя азота. Параллельно было проведено кинетическое моделирование этого процесса на основе известных литературных механизмов. Первоначальное моделирование позволило определить температурную зависимость конверсии пропана и кислорода внутри реактора. На рисунке 10 представлены результаты моделирования температурной зависимости конверсии пропана внутри реактора и их сравнение с экспериментальными значениями. По результатам моделирования можно отметить, что практически все механизмы показывают значительный рост конверсии пропана при температуре 850 К. Экспериментальная температура, при которой наблюдается заметная конверсия пропана, на 50 К выше, что составляет примерно 900 К. Одним из важных параметров, характеризующих процесс окисления пропана,

является максимальная концентрация образующегося пропилена, представленная на рисунке 11. Как и на рисунке 10, в данном случае для большинства механизмов начало роста концентрации пропилена наблюдается на 50 К раньше, чем в опытах. Практически все механизмы показали прохождение концентрации пропилена через концентрационный максимум при температуре на 50–75 К ниже, чем в эксперименте. Это связано с протеканием вторичных реакций превращения пропилена, главным образом его окисления, а также с увеличением вклада мономолекулярных реакций распада пропана с разрывом С–С связи при температурах выше 950 К, когда с заметной скоростью начинает протекать его термический пиролиз. Механизм UBC, показавший хорошее соответствие температурной зависимости конверсии пропана и кислорода, явно занижает концентрацию образующегося пропилена. Механизм HEXANE NUI

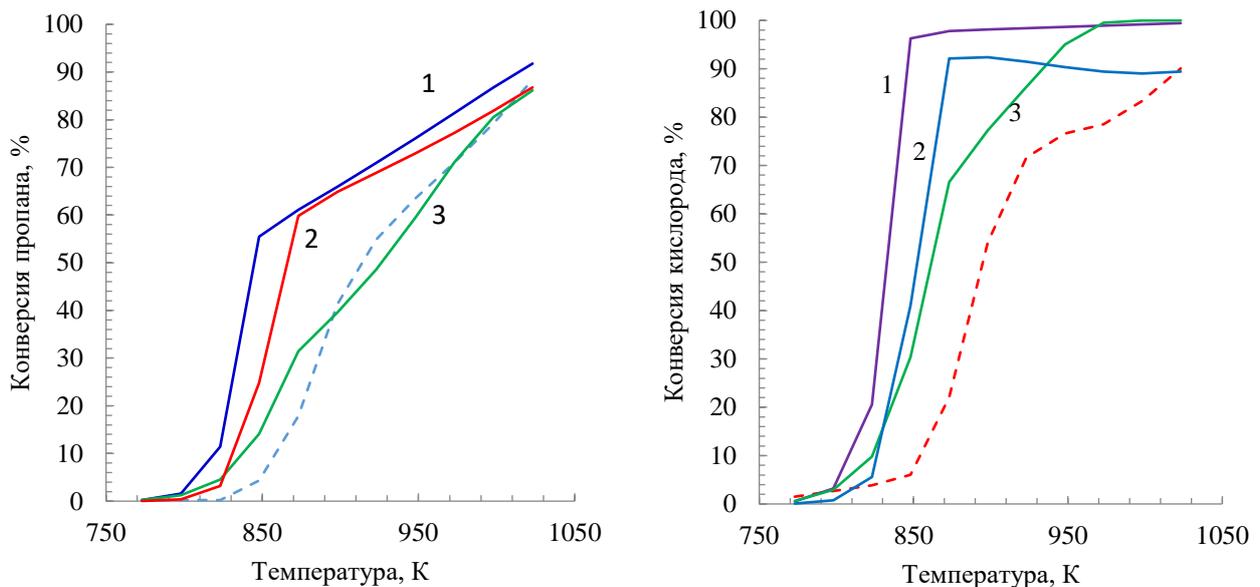


Рисунок 10. Типичные температурные зависимости конверсии пропана и кислорода при его окискрекинге. Пунктирные линии – результаты экспериментов, сплошные линии – результаты моделирования, проведенного по механизмам: 1 – *κ*, 2 – *с*, 3 – *ж*. Давление  $P = 1$  атм, время пребывания  $t = 2$  с,  $[C_3H_8]_0 = 5.64\%$  мольн.,  $[O_2]_0 = 1.91\%$  мольн., остальное – азот

немного завышает максимальную концентрацию пропилена, сохраняя качественный вид кривой. Это объясняется наличием в нем блока получения непредельных углеводородов не только из пропана, но и из более тяжелых его гомологов.

Эксперименты по окискрекингу пропана были проведены также при атмосферном и повышенном давлении. На рисунке 12 представлены температурные зависимости концентраций реагентов при окискрекинге пропана: экспериментальные значения, результаты кинетического моделирования по механизму Nuigmech 1.1 и по нему же, дополненному гетерогенными стадиями при давлении  $P = 1$  атм и  $P = 3$  атм. Увеличение давления до  $P = 3$  атм снижает температуру начала быстрого расходования реагентов примерно на 50К.

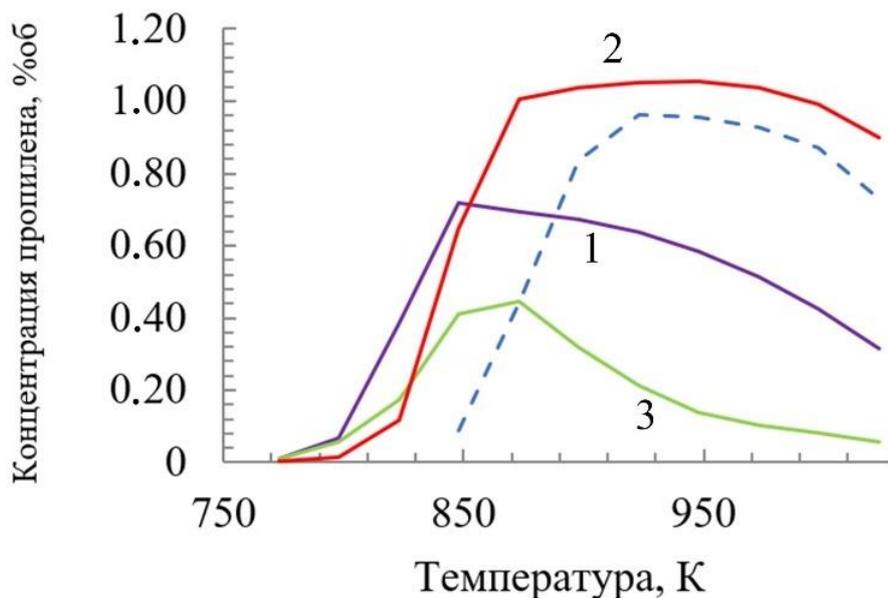


Рисунок 11. Температурные зависимости концентрации пропилена при окискрекинге пропана. Пунктирные линии – результаты экспериментов, сплошные линии – результаты моделирования, проведенного по механизмам: 1 –  $\kappa$ , 2 –  $\sigma$ , 3 –  $\mu$ . Давление  $P = 1$  атм, время пребывания  $t = 2$  с,  $[C_3H_8]_0 = 5.64\%$  мольн.,  $[O_2]_0 = 1.91\%$  мольн., остальное – азот

Данные моделирования воспроизводят этот эффект, однако, как и в случае с этаном, температура оказывается ниже, чем наблюдалось в эксперименте. При повышении давления модель, дополненная гетерогенными реакциями, показывает хорошее согласие данных экспериментов с результатами моделирования. Таким образом, получилась хорошая сходимость результатов моделирования с экспериментами.

Проведенный анализ окисления метана, этана, пропана и пиролиза этана и пропана позволяет сделать вывод о том, что среди многообразия кинетических моделей в литературе только некоторые из них удовлетворительно описывают данные процессы. При моделировании для количественного описания окислительного крекинга ЛА в реакторах лабораторного масштаба необходимо учитывать влияние гетерогенных реакций.

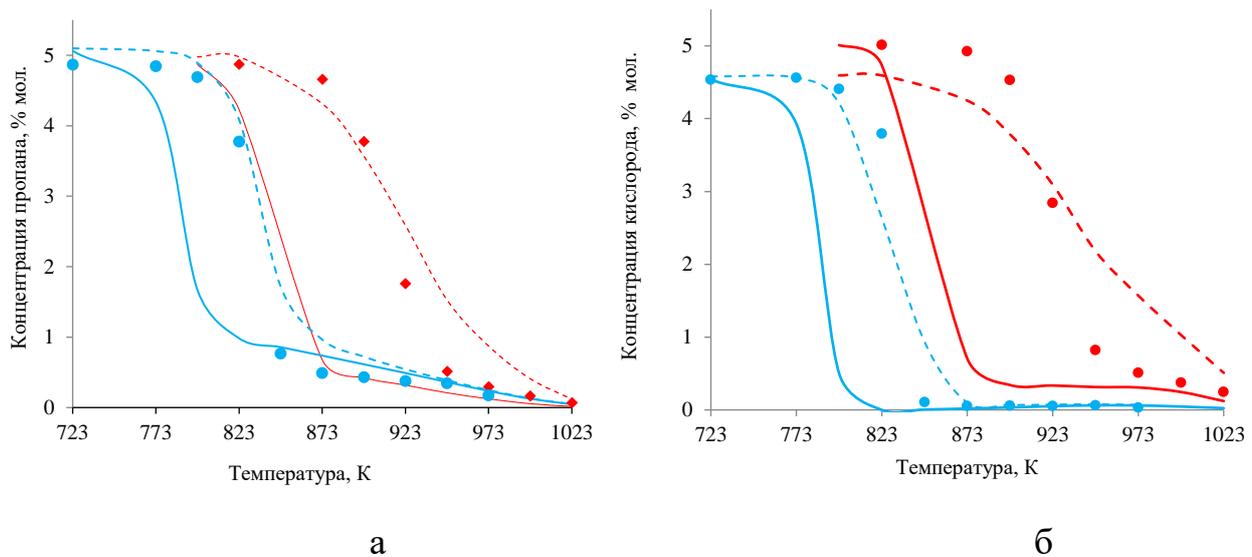


Рисунок 12. Температурная зависимость концентрации при окискрекинге пропана для: а – пропана; б – кислорода. Символы – экспериментальные результаты. Пунктирная и сплошная линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора и без их учета. Красные –  $P = 1$  атм, синие –  $P = 3$  атм. Состав смеси на входе в реактор  $C_3H_8 / O_2 / N_2 = 0.0465 / 0.0505 / 0.903$ . Время пребывания  $t = 2.1$  с

## Основные результаты и выводы

1. Выполнен комплекс экспериментальных исследований и моделирование процессов пиролиза ЛА (этана и пропана) в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–15 атм). Показано, что в указанных диапазонах при термическом пиролизе ЛА давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта. С ростом давления возрастают концентрации всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект постоянства концентраций указывает на пропорциональное возрастание скорости превращения реагентов.

2. Выполнен комплекс экспериментальных исследований и моделирование процессов окискрекинга ЛА (этана и пропана) в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–3 атм). Давление снижает температуру начала быстрой конверсии реагентов. В присутствии метана наблюдается резкое снижение образования оксидов углерода.

3. Проведен анализ имеющихся в литературе кинетических механизмов, используемых для описания процессов окислительной конверсии ЛА. Установлено, что наиболее корректно эти процессы описывают механизмы NuigMech 1.1 и Ranzi.

4. Разработана методика учета гетерогенных процессов на поверхности реактора. Показано, что дополнение механизмов NuigMech 1.1 и Ranzi блоком гетерогенных реакций с участием кислородсодержащих соединений в рассматриваемых условиях позволяет добиться количественного соответствия результатов моделирования экспериментальным данным.

**Список работ, опубликованных по теме диссертации:**

1. Арутюнов В. С., Дмитрук А. С., Никитин А. В. Влияние давления на закономерности окислительного крекинга легких алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2016. — № 10. — С. 2405–2410.
2. Брюков М. Г., Паланкочева А. С., Беляев А. А., Арутюнов В. С. Парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023К // Кинетика и катализ. — 2021. — Т. 62, № 6. — С. 666–677.
3. Паланкочева А. С., Зимин Я. С., Брюков М. Г. и др. О влиянии давления и гетерогенных процессов на пиролиз и окислительный крекинг легких алканов // Горение и взрыв. — 2021. — Т. 14, № 4. — С. 42–50.
4. Паланкочева А. С., Зимин Я. С., Захаров А. А., Арутюнов В. С. Пиролиз этана и пропана в диапазоне температур 773 - 1023 К // Кинетика и катализ. — 2022. — Т. 63, № 3. — С. 1–6.
5. Паланкочева А. С., Беляев А. А., Арутюнов В. С. Окислительный крекинг пропана в проточном лабораторном реакторе // Химическая физика. — 2022. — Т. 41, № 6. — С. 7–14.
6. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. Кинетическое моделирование окисления пропана при температурах 700–1100 К // Химическая физика. — 2022. — Т. 41, № 11. — С. 3–14.