НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Озерский А.В.

В настоящее время нет реальных альтернатив ископаемым углеводородам. Низкая энергетическая эффективность EROI и незначительные ресурсы альтернативных источников энергии исключают их заметную роль в энергетике, что делает переработку природного газа в нефтехимические продукты важнейшим технологическим направлением. Однако легкие алканы, входящие в состав природных и попутных газов, имеют более низкую свободную энергию, чем целевые продукты их конверсии. Поэтому газохимические процессы требуют высоких температур, и даже в присутствии катализаторов роль газофазных процессов может быть значительной, а часто и преобладающей. Потребность в новых процессах термической и окислительной конверсии метана и его гомологов делают необходимым анализ их кинетики.

Кинетический анализ некаталитической конверсии легких углеводородов C_1-C_4 : термического пиролиза, парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии проведен на базе надежно верифицированного механизма окисления легких углеводородов NUI Galway и экспериментов по матричной конверсии углеводородов.

Установлено существенное различие характерных времен окислительных и термических процессов конверсии алканов. В изотермических условиях при температурах 1400–1800 К некаталитическая конверсия C_2+ углеводородов начинается с их термического пиролиза, который в присутствии различных газов (Ar , N_2 , O_2 , H_2O , CO_2) протекает примерно одинаково. Это следствие того, что для углеводородов C_2+ отрыв $H^\bullet$ и последующая конверсия $C_nH_{2n+1}^\bullet$ протекают с более высокой скоростью, чем их реакции с кислородсодержащими соединениями O_2 , H_2O , CO_2 .

Образующийся в цепи быстрых превращений $C_nH_{2n+1}^\bullet \rightarrow C_nH_{2n} \rightarrow C_2H_4$ на начальной стадии конверсии углеводородов C_2+ (стадии пиролиза) этилен является основным соединением, взаимодействующим с O_2 на последующей стадии окисления, приводя при недостатке кислорода к образованию, в основном, CO и H_2O . Поэтому скорость расхода O_2 при некаталитическом окислении всех легких углеводородов C_2+ примерно одинакова. Частично C_2H_4 расходуется также по реакции $C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^\bullet \rightarrow C_2H_2$, превращаясь в наиболее стабильный в этих условиях ацетилен.

В отличие от углеводородов C_2+ , конверсия метана в присутствии O_2 протекает существенно быстрее, чем в его отсутствие, так как реакция $CH_4 (+M) \rightleftharpoons CH_3^\bullet + H^\bullet (+M)$ более медленная, чем реакции CH_4 с радикалами $O^\bullet$ и $OH^\bullet$. Присутствие H_2O и CO_2 при окислении CH_4 при $T < 1800$ К слабо влияет на скорость его конверсии в этих условиях. При парциальном окислении метана этилен также является одним из основных соединений, взаимодействующих с O_2 , но образуется он в результате более медленных стадий пиролиза CH_4 : $CH_4 \rightarrow CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^\bullet \rightarrow C_2H_2$. Поэтому окисление метана протекает существенно медленнее, чем углеводородов C_2+ .

После завершения конверсии кислорода при $T = 1400-1800$ К газовая смесь содержит в своем составе H_2 , CO , H_2O , CO_2 , примеси C_2H_2 и непрореагировавшего CH_4 в соотношениях, далеких от равновесных. Далее устанавливается термодинамическое равновесие между компонентами реакции водяного газа: H_2 , CO , H_2O , CO_2 . Затем значительно более медленные процессы конверсии C_2H_2 и CH_4 , в которых основными окисляющими агентами являются H_2O и CO_2 , медленно приближают систему к термодинамическому равновесию. Данная последовательность стадий сохраняется и в адиабатических условиях, и при заданном температурном профиле.