

УДК 542.943- 547.211- 542.424- 547.31

## Влияние условий реакции на образование продуктов окислительного пиролиза метана на резистивном фехралевом катализаторе

С. С. СИГАЕВА, А. А. СЛЕПТЕРЕВ, В. Л. ТЕМЕРЕВ, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
ул. Нефтезаводская 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: s\_in\_cube@mail.ru*

### Аннотация

Исследовано влияние условий реакции (концентрации метана, скорости потока, расположения катализатора, газодинамического режима) на пиролиз метана в температурном интервале 700–1200 °С на предварительно прокаленной фехралевой проволоке, нагреваемой электрическим током, при соотношении  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 15 : 1$ . Показано, что независимо от условий процесс протекает в двух температурных областях, различающихся по селективности образования основных продуктов –  $\text{C}_2$ -углеводородов. Условия реакции оказывают значительное влияние на конверсию метана и селективность по продуктам реакции. Максимальную селективность по  $\text{C}_2$ -продуктам можно получить при поперечном к газовому потоку расположении спирали и при переходе от проточной установке к проточно-циркуляционной. Увеличение концентрации метана в исходной смеси неоднозначно влияет на селективность по  $\text{C}_2$ -углеводородам в разных температурных областях: для температуры не выше 1000 °С оно приводит к увеличению селективности по этилену и ацетилену, а от 1000 °С и выше – к снижению селективности по этим компонентам.

**Ключевые слова:** каталитический пиролиз, метан, фехраль, резистивные катализаторы

### ВВЕДЕНИЕ

Создание технологии переработки природного газа в ценные продукты остается очень важной проблемой [1]. Наиболее отработанной на сегодняшний день считается технология получения синтез-газа на катализаторах [2, 3] и последующее его превращение по Фишеру – Тропшу в алканы (в основном  $\text{C}_{6+}$ ) или получение из него метанола [4]. Еще одно перспективное направление в переработке метана – высокотемпературный (1500–1600 °С) окислительный пиролиз природного газа с образованием газовой смеси, содержащей до 8–12 об. % ацетилена, последующее селективное гидрирование ацетилена в этилен и олигомеризация последнего с получением моторных топлив [5].

Отметим, что в ряде работ для инициирования реакций превращения метана при-

меняли металлические спирали и сетки, которые нагревали с помощью электрического тока. Как показано в работе [6], образующиеся на поверхности таких катализаторов радикалы, переходя в объем, продолжают процесс в газовой фазе. Авторы [7] изучали пиролиз метана на платиновой нити диаметром 0.2 мм, нагреваемой электрическим током. Время контакта составляло около 100 мс. При 1310 °С степень превращения метана составляла 19.7 % при селективности по  $\text{C}_2$ -углеводородам, равной 51 %.

Авторы работ [10–12] проводили пиролиз и окислительный пиролиз на никелевых сетках и на сетке из монеля (65 % Ni, 33 % Cu и 2 % Fe). Фрагмент сетки нагревали с помощью электрического тока вплоть до 950 °С. По мнению авторов, при низких скоростях потока газовая пленка вокруг проволок сетки отличается большой толщиной, что затруд-

няет диффузию радикалов сквозь нее. После десорбции радикалы  $\text{CH}_3^{\bullet}$  и  $\text{H}^{\bullet}$  рекомбинируют внутри пленки с повторным образованием метана, а образующийся этан в присутствии  $\text{H}^{\bullet}$  может легко подвергаться разложению. При увеличении скорости потока толщина газовой пленки вокруг катализаторных проволочек уменьшается, что облегчает переход радикалов через приповерхностную газовую пленку. В результате, благодаря быстрому охлаждению (закаливанию) продуктов рекомбинации, образуется этан.

С учетом изложенного в качестве катализаторов бескислородного и окислительного пиролиза нами исследованы фехралевые спирали, нагреваемые электрическим током [13]. В экспериментах на катализатор подавалась холодная газовая смесь, что позволяло за счет проскока части холодного газа закаливать и сохранять менее термостойкие, нежели метан, продукты пиролиза. Установлено, что бескислородный пиролиз метана на фехралевых спиралях протекает в двух температурных областях: при 600–950 °С – с преимущественным образованием этана и этилена, а при температурах выше 950 °С образование этана и этилена снижается, резко увеличивается селективность по ацетилену с ростом температуры. При переходе от одной области к другой (около 950–1000 °С) преимущественно образуются углерод и продукты уплотнения.

Окислительный пиролиз метана также протекает в двух температурных областях, но со смещением их в сторону более высоких температур. Переход между температурными областями также характеризуется максимальным образованием углеродных отложений на катализаторе и максимальной селективностью по СО.

Цель данной работы – исследование ранее установленных закономерностей при более широком варьировании условий проведения пиролиза (скорость потока, концентрация, расположение катализатора) в диапазоне температур 700–1300 °С.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора использована проволока из сплава фехраль марки Х23Ю5Т (ГОСТ 12766 1–90) диаметром 0.25 и 1 мм.

Подготовка фехраля [14] включала несколько операций. Проволоку скручивали в спираль, обезжиривали, промывая в ацетоне, и прокаливали на воздухе в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 12 ч. В результате окислительной термообработки на поверхности сплава образуется оксидный слой, состоящий в основном из  $\gamma$ -оксида алюминия и гематита.

Подготовленную таким образом спираль помещали в проточный кварцевый реактор диаметром 20 мм, как правило, поперечно потоку газовой смеси. Использовали спирали из проволоки диаметром 0.25 или 1 мм с длиной 800 и 200 мм и диаметром спирали 5.5 и 7 мм соответственно. На спираль подавали напряжение, нагревая ее до заданной температуры в пределах от 700 до  $\geq 1200$  °С. Температуру измеряли с помощью оптического пирометра ПД-7 (ОАО НПП “Эталон”, Россия) с лазерным наведением на спираль, для чего в реакторе имелось окно из оптического кварца. Локальную температуру в центре спирали в месте падения лазерного луча определяли с точностью до  $\pm 1$  °С. На разогретую проволоку подавали реакцию газовую смесь, состоящую из метана (15–76 об. %), азота и добавки воздуха (кислорода).

Пробы смеси на выходе из реактора анализировали на хроматографе “Цвет-500М” (Россия). Содержание остаточного метана, образующихся этана, этилена и ацетилена определяли с использованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки длиной 15 м с неподвижной фазой  $\text{SiO}_2$  (давление газа-носителя азот 1 кгс/см<sup>2</sup>, расход воздуха 300 мл/мин, расход водорода 30 мл/мин, температура колонки 50 °С). Содержание образующегося СО и остаточного кислорода определяли с помощью детектора по теплопроводности на насадочной колонке длиной 1.5 м с цеолитом СаА (скорость газа-носителя гелия 30 мл/мин, сила тока детектора 164 мА, температура колонки 50 °С).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали влияние таких параметров, как расположение спирали относительно газового потока, концентрация ме-

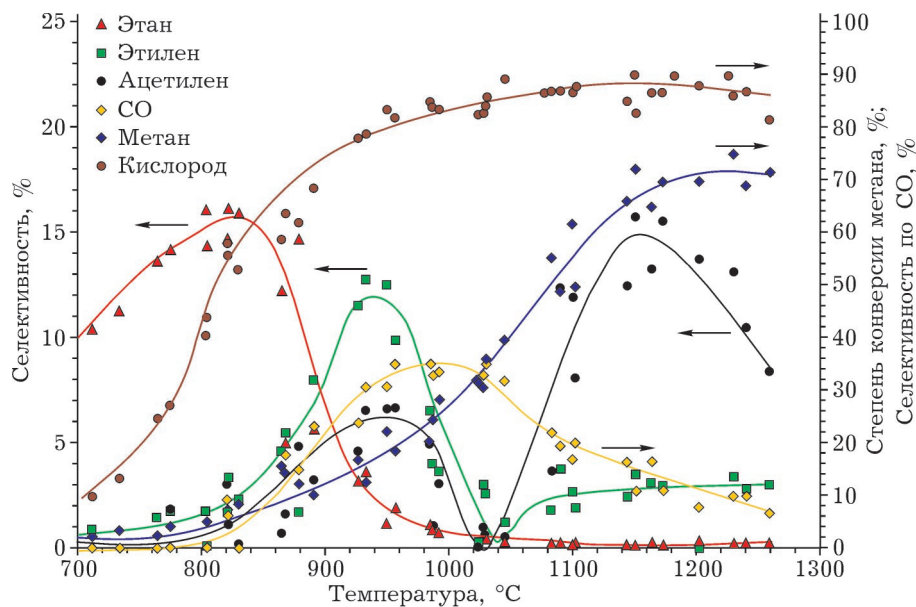


Рис. 1. Зависимости конверсии метана и кислорода, а также селективностей образования этана, этилена, ацетилена и СО от температуры в реакции окислительного пиролиза метана. Условия процесса: диаметр проволоки 1 мм,  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 15 : 1$ , расход смеси  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

тана в смеси и скорость потока исходной смеси. В качестве исходных приняты следующие параметры: поперечное расположение спирали относительно газового потока, соотношение метан/кислород = 15 : 1, концентрация метана 15 об. %, скорость потока  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

На рис. 1 показан общий вид зависимостей конверсии метана и селективности образования продуктов реакции от температуры при окислительном пиролизе метана в присутствии кислорода.

#### **Влияние расположения катализатора (спирали) в реакторе на показатели процесса**

Установлено, что при изменении расположения спирали с поперечного на продольный относительно газового потока ход кривых принципиально не изменяется. В то же время расположение спирали в потоке газа оказывает значительное влияние на конверсию метана и селективность по продуктам (рис. 2). Видно, что при продольном обтекании спирали степень конверсии метана возрастает по сравнению с поперечным обтеканием. Однако селективность по  $\text{C}_2$ -продуктам при продольном обтекании спирали ниже, нежели при поперечном, что может быть связано с ухуд-

шением условий закалывания в случае продольного обтекания. При поперечном обтекании большая часть холодного газа не контактирует со спиралью, что способствует лучшему закалыванию продуктов. В процессе проведения экспериментов наблюдалось интенсивное зауглероживание поверхности спирали при высоких температурах и отложение частиц сажи на поверхности реактора. В реакторе с поперечным обтеканием зона зауглероженной поверхности на стенке реактора формировалась непосредственно вокруг спирали и постепенно расширялась по реактору, в соответствии с направлением газового потока. В реакторе с продольным обтеканием спирали наблюдалось более интенсивное по сравнению с поперечным обтеканием зауглероживание как самой спирали, так и поверхности реактора. В дальнейших экспериментах использовали только поперечное обтекание спирали потоком газовой смеси.

#### **Зависимость показателей процесса от концентрации метана в исходной газовой смеси**

На рис. 3 представлена зависимость степени превращения метана и селективностей по  $\text{C}_2$ -продуктам от концентрации метана

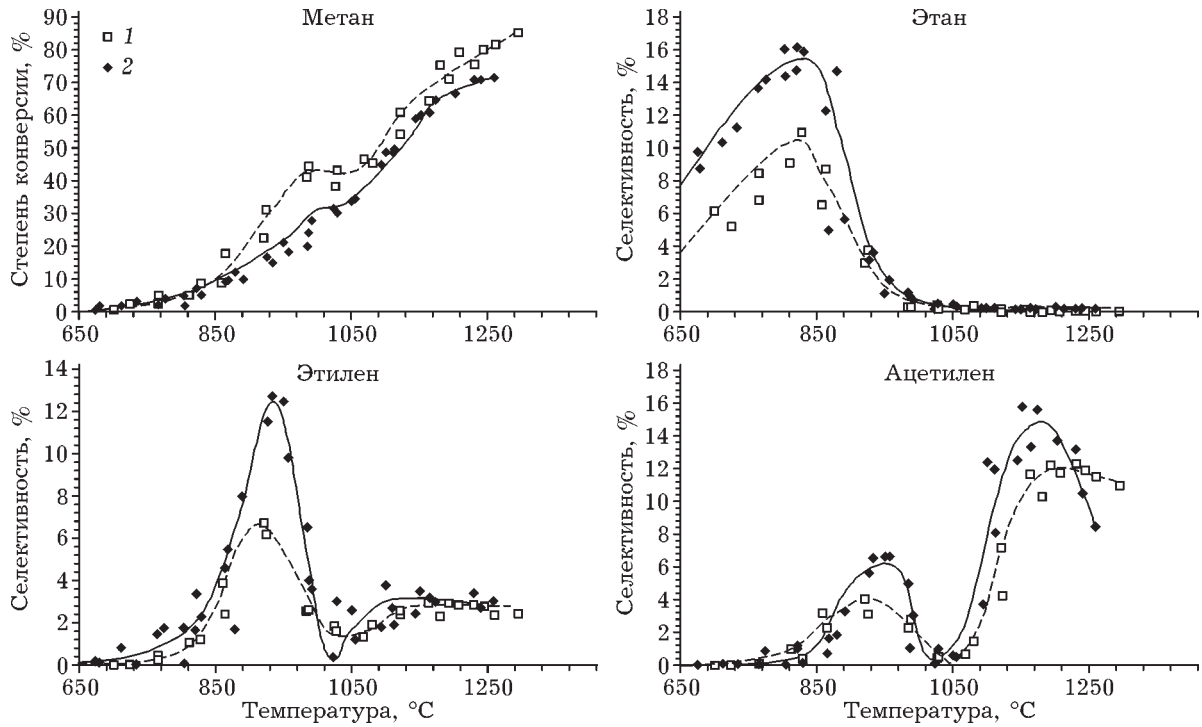


Рис. 2. Влияние направления потока газа на конверсию метана и селективности по продуктам (диаметр проволоки 1 мм,  $CH_4/O_2=15 : 1$ , расход газового потока  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ ): 1 – вдоль спирали, 2 – поперек.

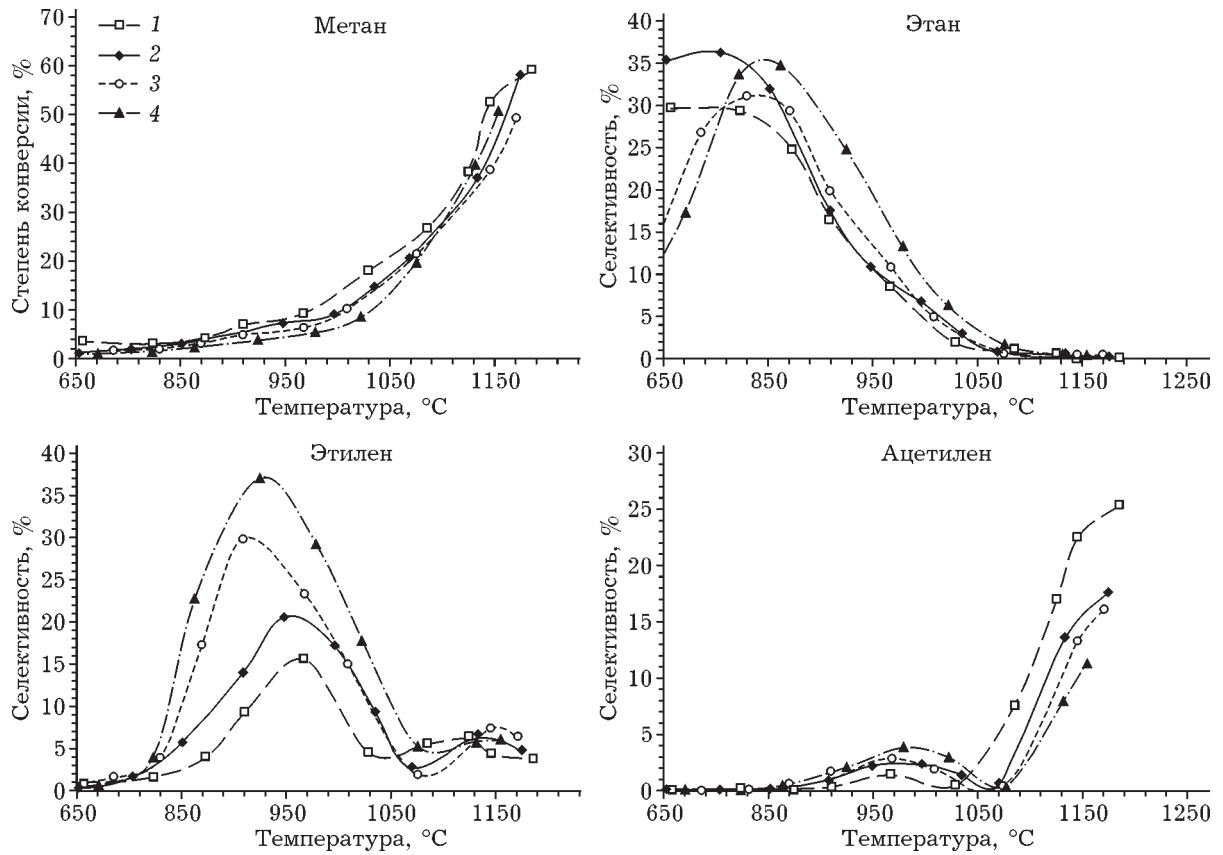


Рис. 3. Зависимость конверсии метана и селективности по продуктам от температуры и концентрации метана (диаметр проволоки 0.25 мм, длина проволоки 800 мм, диаметр спирали 5.5 мм,  $CH_4/O_2 = 15 : 1$ , расход газового потока  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Содержание метана в газовой смеси, %: 15 (1), 30 (2), 50 (3), 78 (4).

в исходной смеси. Видно, что во всем интервале температур степень превращения метана слабо зависит от его концентрации в исходной газовой смеси, что, возможно, свидетельствует о первом порядке реакции по метану. Следует отметить, что для диффузионно-контролируемой реакции порядок реакции также будет первым. Изменение концентрации метана практически не влияет на селективность по этану. Но в области низких температур увеличение концентрации метана в газовой смеси приводит к значительному повышению селективности по этилену, причем, чем выше концентрация метана в исходной смеси, тем выше пик селективности по этилену и тем больше он смещен в область относительно низких температур. Селективность по ацетилену в этой температурной области также возрастает с увеличением концентрации метана, но пик селективности

по ацетилену смещается к более высоким температурам. Отметим, что в высокотемпературной области максимальная селективность по ацетилену наблюдается для самой низкой концентрации метана в смеси – 15 %.

#### Влияние объемного расхода газовой смеси на показатели процесса

На рис. 4 представлены зависимости степени конверсии метана и селективности по продуктам (этан, этилен, ацетилен) на фехралевом катализаторе от объемного расхода смеси. Видно, что с увеличением объемного расхода кривая конверсии метана сдвигается в более высокотемпературную область, т. е. конверсия метана при какой-либо определенной температуре снижается, поскольку уменьшается время контакта. Увеличение линейной скорости потока газовой смеси, согласно

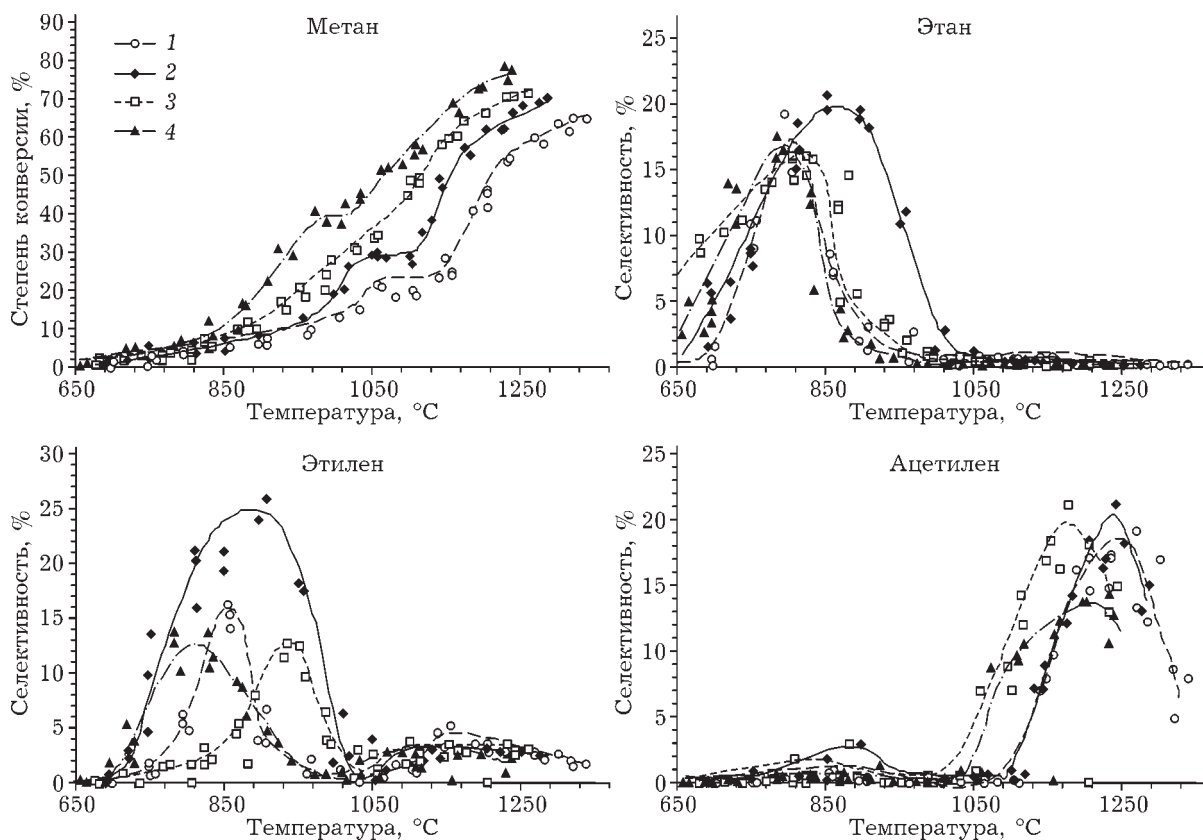


Рис. 4. Влияние объемного расхода смеси на конверсию метана и селективности по продуктам для фехрала (диаметр проволоки 1 мм, длина проволоки 200 мм, диаметр спирали 7 мм,  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 15 : 1$ ,  $C_{\text{CH}_4} = 15$  об. %). Объемный расход смеси,  $\text{см}^3/\text{мин}$ : 150 (1), 100 (2), 80 (3), 60 (4).

данным [13–15], приводит к уменьшению толщины прилегающего к поверхности спирали газового слоя и способствует переходу образующихся при пиролизе радикалов в газовую фазу, вызывая изменение степени превращения метана и селективности по продуктам. Но в наших экспериментах изменение скорости потока было слишком мало по сравнению с экспериментами в работах [13–15] и не приводило к резким изменениям условий выхода радикалов в газовую прослойку.

В то же время изменения селективности по этилену в низкотемпературной области весьма существенны и могут быть связаны с изменениями условий закалывания и влиянием холодной стенки реактора, что особенно существенно при минимальной скорости потока.

### Проведение процесса пиролиза в проточно-циркуляционном режиме

Влияние резкого увеличения линейной скорости потока исследовано с использованием в ряде экспериментов проточно-циркуляционной установки вместо проточной. При той же подаче реакционной смеси в установку (80 см<sup>3</sup>/мин) скорость циркуляции составляла около 11.3 л/мин, т. е. была почти в 140 раз выше. Установлено, что смена проточного режима на проточно-циркуляционный практически не влияет на конверсию метана, но оказывает значительное влияние на селективности по продуктам реакции (рис. 5). Так, селективность по этану в проточно-циркуляционной установке ниже по сравнению с таковой в случае проточной установки. Селек-

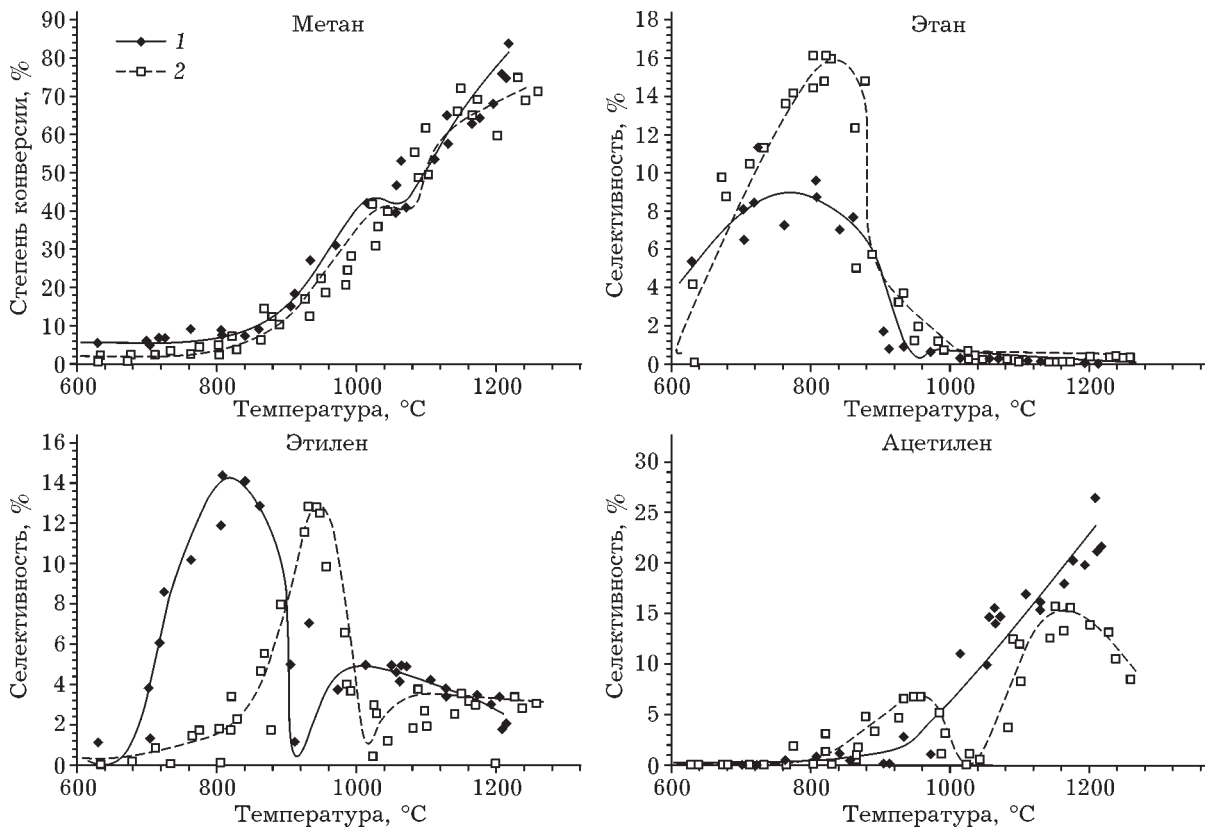


Рис. 5. Влияние газодинамических условий на реакцию окислительного пиролиза метана ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 15 : 1$ , диаметр проволоки 1 мм,  $C_{\text{CH}_4} = 15$  об. %): 1 – проточно-циркуляционный режим, 2 – проточный.

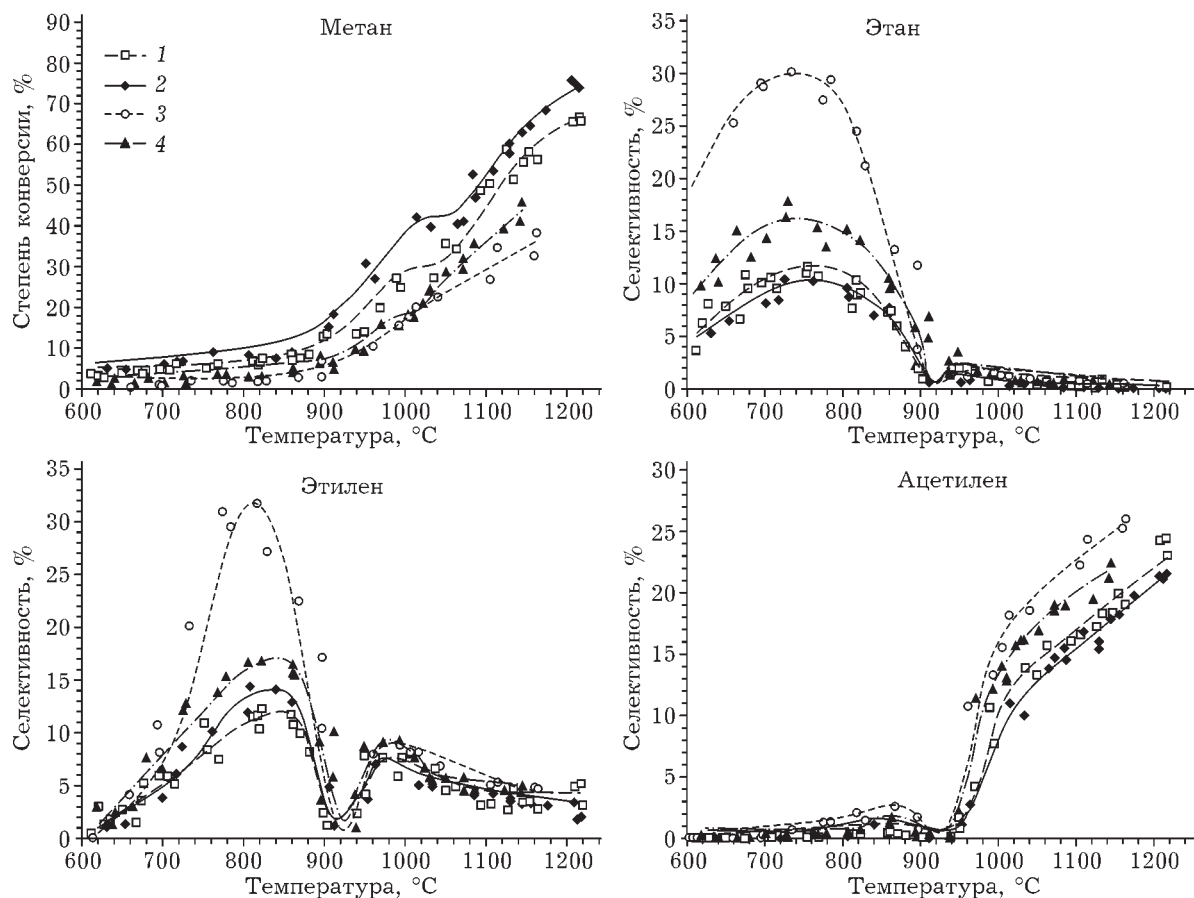


Рис. 6. Влияние скорости подачи газовой смеси в проточно-циркуляционную установку на степень конверсии метана и селективности по продуктам реакции ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 15 : 1$ ,  $\text{C}_{\text{CH}_4} = 15$  об. %, диаметр проволоки 1 мм). Скорость прдачи,  $\text{cm}^3/\text{мин}$ : 80 (1), 160 (2), 240 (3), 320 (4).

тивности по этилену и ацетилену, напротив, выше. Необходимо отметить, что точки минимума селективностей по  $\text{C}_2$ -продуктам смещаются в область более низких температур по сравнению с проточной установкой.

Увеличение скорости подачи газовой смеси при сохранении скорости циркуляции газа (11.3 л/мин) приводит к значительному снижению конверсии метана во всем исследуемом интервале температур за счет уменьшения времени контакта (рис. 6). При этом перегиб кривой конверсии не смещается в сторону более высоких температур с увеличением скорости подачи реакционной смеси в установку, в отличие от проточной установки, но становится менее выраженным (уменьшение температурного интервала области перегиба). Кроме того, с увеличением скорости подачи газовой смеси в проточно-циркуляционную установку значительно возрастает селективность по всем  $\text{C}_2$ -продуктам реакции,

что сопровождается уменьшением скорости отложения углерода на катализаторе.

Для объяснения полученных данных необходимы дальнейшие исследования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано значительное влияние условий проведения пиролиза метана на конверсию и селективность по продуктам. Максимальная селективность по  $\text{C}_2$ -продуктам получена в реакторе с поперечным относительно газового потока расположением спирали, но при этом конверсия метана ниже по сравнению с продольным расположением. Показано, что при проведении реакции окислительного пиролиза метана в области низких температур рост концентрации метана приводит к значительному увеличению селективности по этилену при почти неизменной степени конверсии метана. На-

против, в области высоких температур увеличение концентрации метана приводит к сильному снижению селективности по  $C_2$ -продуктам. Иными словами, для получения этилена необходимы низкие температуры и большая концентрация метана в сырье, а для получения ацетилена, наоборот, предпочтительны высокие температуры и низкая концентрация метана.

Обнаружено, что с уменьшением расхода газовой смеси экспериментальная кривая зависимости степени превращения от температуры проходит выше, причем перегиб на кривой, связанный с отложением углерода на катализаторе, смещается в область более низких температур. Проточно-циркуляционный режим не изменяет принципиально ход зависимости степени превращения метана от температуры, но оказывает существенное влияние на селективность по продуктам, особенно в низкотемпературной зоне, что, по видимому, связано с изменением условий протекания гетерогенно-гомогенного процесса по сравнению с проточным режимом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-03-00225-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Книжников А. Ю., Пусенкова Н. Н. Проблемы и перспективы использования нефтяного попутного газа в России. М: WWF России и ИМЭМО РАН, 2009.
- 2 Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
- 3 Арутюнов В. С., Крылов О. В. // Усп. химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1216. (Arutyunov V. S., Krylov O. V. // *Rus. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74, No. 12. P. 1111)
- 4 Ertl G., Knoezinger H., Schueth F., Weitkamp J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 1. Wiley. 2008.
- 5 SYNFUELS International Inc. // URL: <http://synfuels.com/GTL.html>.
- 6 Секине И., Фуджимото К. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 3. С. 327 (Sekine Y., Fujimoto // *Kinet. Catal.* 1999. Vol. 40, No. 3. P. 294)
- 7 Sun Q., Tang Y., Gavalas G. R. // *Energy & Fuels*. 2000. Vol. 14. P. 490.
- 8 Quiceno R., Perez-Ramirez J., Warnatz J., Deutschmann O. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2006. Vol. 303. P. 166.
- 9 Hofstad K. H., Sperle T., Rokstad O. A., Holmen A. // *Catal. Lett.* 1997. Vol. 45. P. 97.
- 10 Quah E. B. H., Li C.-Z. // *Appl. Catal. A.: Gen.* 2003. Vol. 250. P. 83.
- 11 Quah E. B. H., Mathews J. F., Li C.-Z. // *J. Catal.* 2001. Vol. 197. P. 315.
- 12 Quah E. B. H., Li C.-Z. // *Appl. Catal. A.: Gen.* 2004. Vol. 258. P. 63.
- 13 Сигаева С. С., Лихолобов В. А., Цырульников П. Г. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 1. С. 1–8.
- 14 Сигаева С. С., Цырульников П. Г., Шляпин Д. А., Дорофеева Т. С., Войтенко Н. Н., Вершинин В. И., Давлеткильдеев Н. А., Кузнецов Г. Б., Канашенко С. Л. // *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82, № 2. С. 313. (Sigaeva S. S., Tsyru'l'nikov P. G., Shlyapin D. A., Dorofeeva T. S., Voitenko N. N., Vershinin V. I., Davletkil'deev N. A., Kuznetsov G. B., Kanashenko S. L. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82, No. 2. P. 307).