

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №4, 2012 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124-13

**НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ
ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ**

В. С. АРУТЮНОВ¹, Л. Н. СТРЕКОВА¹ и Л. А. ТАВАДЯН²

¹ФГБУН Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

²Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2
Факс: (374-10)297309 E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

Поступило 1 X 2012

Изменение структуры мировых ресурсов природного газа, прежде всего, прогнозируемое увеличение роли нетрадиционных, труднодоступных и малодобитных источников, заметно повысило интерес к малотоннажным газохимическим процессам. В работе на основе механизма разветвленных цепных реакций рассмотрены некоторые перспективные направления окислительной конверсии природных и попутных газов и возможность их технологического использования для создания малотоннажных газохимических процессов.

Р, с. 11, 6, бл. ссылок 25.

Появление в последние годы новых технологий добычи «нетрадиционного» природного газа коренным образом изменило представление об объеме доступных для мировой экономики и энергетики углеводородных ресурсов. Потенциальные ресурсы извлекаемых при современном уровне технологического развития газообразных углеводородов увеличились в разы. Это делает их одним из наиболее перспективных видов топлива и углеводородного сырья для химической промышленности на ближайшие десятилетия, а возможно, и до конца текущего столетия. Основной вклад в прирост ресурсов внесли так называемые нетрадиционные источники, включая сланцевый газ, газ слабопроницае-

мых пород, угольный метан и другие. Со временем ожидается освоение гигантских запасов газовых гидратов. Роль нетрадиционных источников природного газа уже стремительно растет в США (рис. 1) и со временем это неизбежно произойдет и в других регионах мира.

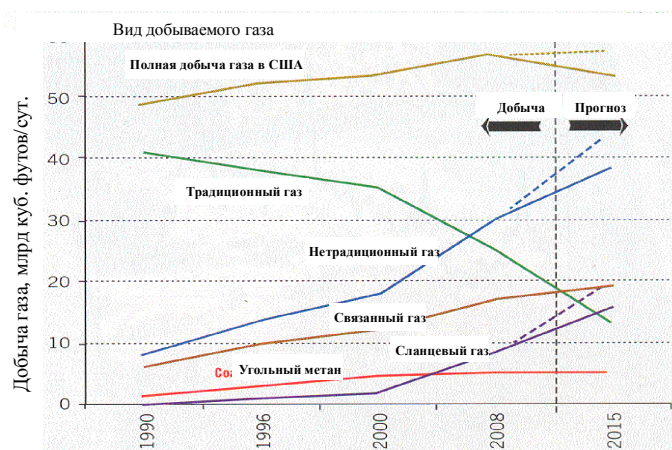


Рис. 1. Доля различных источников в добыче газа в США [1].

Однако нетрадиционные источники природного газа по своей структуре существенно отличаются от традиционных. Хотя они содержат значительно больший суммарный объем запасов, более широко распространены и доступны, они рассредоточены на значительных территориях. Кроме того, они, как правило, обладают более низким дебитом и имеют короткий период активной эксплуатации. Помимо нетрадиционных источников углеводородных газов, по мере истощения наиболее крупных месторождений в мировой добыче природного газа неизбежно увеличение доли малоресурсных и низконапорных месторождений, месторождений этансодержащих газов, попутного газа и газоконденсатных месторождений. Эффективное использование этих новых источников требует создания новых технологий не только добычи, но и переработки углеводородных газов. Необходимы более простые, более универсальные и гибкие технологии, способные обеспечивать высокую экономическую эффективность при малых масштабах производства в удаленных регионах с неразвитой транспортной и производственной инфраструктурой. Основная задача новых технологических процессов – не производство конечных товарных продуктов, а эффективная конверсия небольших объемов углеводородных газов различного состава в более легко транспортируемые жидкие продукты для их последующей транспортировки в пункты дальнейшей химической переработки.

Существенными ресурсами сланцевых газов обладает и Республика Армения, что делает актуальной решение такой проблемы и в этом регионе [2]. Горючие сланцы – это осадочные породы (глинистые, мергелистые), содержащие органические вещества, способные к окислению и образованию углеводородов.

листые, известковистые), обычно расслаивающиеся на тонкие листки и пластинки и содержащие горючий материал различного происхождения.

Новые долговременные задачи эффективного использования нетрадиционных ресурсов природного газа открывают новые перспективы развития газохимии. Появляется широкая область практического приложения громадного объема знаний и опыта в области кинетики газофазных реакций окисления углеводородов, который был накоплен за годы становления и развития этой области учениками и последователями основателей российской и армянской школ химической физики Н.Н. Семенова и А.Б. Налбандяна.

Общие положения. Легкие алканы и, прежде всего, метан относятся к термодинамически наиболее стабильным углеводородам, химическая переработка которых значительно сложнее и требует более высоких затрат энергии по сравнению с переработкой жидких углеводородов нефти. При этом промежуточные продукты парциального окисления существенно превосходят по реакционной способности исходный легкий алкан, что сильно затрудняет их целевое получение [3,4]. Именно это диктует целесообразность выделения газохимии в качестве самостоятельного технологического направления. Основным параметром, определяющим характер окисления углеводородов, является температура. С точки зрения газохимической конверсии газообразных углеводородов наибольший интерес представляет среднетемпературная область примерно от 300 до 1200°C. В соответствии с представлениями о едином механизме, описывающем протекающие в этой области окислительные процессы [5], при окислительной конверсии метана можно выделить три главные подобласти (рис. 2).

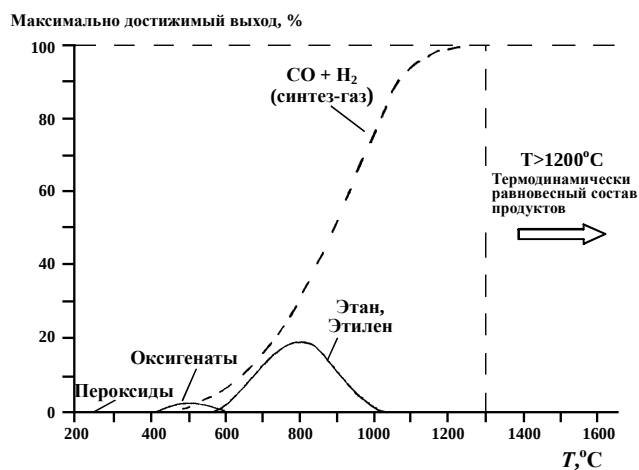


Рис. 2. Температурные границы образования и выход основных продуктов парциального окисления метана [3].

Каждый из указанных температурных диапазонов характеризуется доминирующим набором продуктов. При температурах ниже 600°C оп-

ределяющую роль в кинетике окисления играют радикалы $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot$, приводящие в основном к образованию кислородсодержащих продуктов (оксигенатов). В температурном интервале 600-900°C преобладает рекомбинация метильных радикалов $\text{CH}_3^\cdot$, приводящая к образованию продуктов конденсации метана – этана и этилена [6]. При более высоких температурах основным продуктом окислительной конверсии метана становится синтез-газ. В соответствии с этим можно выделить три основных группы процессов окислительной конверсии природного газа, направленных на получение соответственно оксигенатов, этилена и синтез-газа. Мы рассмотрим преимущественно первую и последнюю группу процессов, т. к. современное состояние окислительной конденсации метана в этилен (ОКМ) подробно рассмотрено в [6].

Необходимо отметить, что высокая температура, необходимая для активации компонентов природного газа и, в первую очередь, метана, накладывает своеобразный отпечаток на роль катализаторов в указанных выше процессах. Как правило, реально эти процессы имеют гомогенно-гетерогенный характер с высокой долей вклада гомогенных стадий в механизм процесса [7]. Более того, роль гетерогенных стадий в большинстве случаев может быть сведена к реакциям гетерогенного зарождения и гибели активных частиц. Соответственно эти процессы неселективны по отношению к образующимся продуктам, выход которых определяется в основном свободно-радикальными реакциями в газовой фазе. Поскольку за исключением синтез-газа целевые продукты этих окислительных процессов не являются термодинамически равновесными продуктами, основным инструментом анализа этих сложных радикальных процессов является их кинетическое моделирование.

Парциальное окисление природного газа в метанол. Одним из старейших газохимических процессов, имеющим почти вековую историю, в том числе промышленного применения, является парциальное окисление метана в метанол (ПОММ) и другие оксигенаты (спирты, альдегиды, кислоты). Первый завод на базе этой технологии был построен в США в 1926 г. В течение 1930-40-х годов в США и Канаде было построено еще более десятка подобных заводов, которые обеспечивали в период Второй мировой войны более четверти американского производства метанола, а также значительную долю производства формальдегида, карбоновых кислот и других кислородсодержащих продуктов [4]. Однако в 1950-х годах этот процесс уступил традиционному в настоящее время двухстадийному процессу на основе предварительной конверсии метана в синтез-газ.

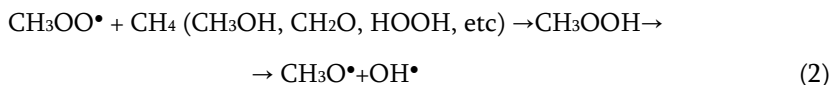
Среди главных причин, приведших к отказу от промышленного использования прямого окисления, помимо низкой конверсии и низкой селективности образования целевых продуктов, требующей сложных технологий их разделения, следует указать отсутствие в то время де-

тального понимания механизма этого процесса. Ведь даже базовая теория, лежащая в основе парциального окисления углеводородов – теория разветвленно-цепных процессов – в то время еще только создавалась. В дальнейшем был проведен большой объем исследований, направленных на детализацию механизма реакций окисления углеводородов [8-11]. В настоящее время в связи со все более очевидной потребностью в более простых и малотоннажных газохимических процессах, а также в связи с успехами в развитии теории разветвленно-цепных реакций, появилась возможность возвращения к технологии ПОММ, но уже на принципиально новом уровне понимания механизма этого сложного разветвленно-цепного процесса.

Сейчас основные детали механизма ПОММ установлены достаточно надежно [3,4,12-14]. Это вырожденный разветвленно-цепной процесс с очень интенсивным разветвлением и очень короткой длиной цепи. Главное отличие ПОММ от более высокотемпературных окислительных процессов – ведущая роль метилпероксидных радикалов $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$, которые при температурах ниже 600°C легко образуются даже при незначительной концентрации кислорода, особенно при повышенном давлении, в обратимой реакции



Именно химия радикалов $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ определяет основные кинетические особенности процесса ПОММ, включая наличие очень интенсивного разветвления за счет реакции радикалов $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ с различными водородсодержащими молекулами с образованием метилгидропероксида, легко распадающегося на два радикала. Эта реакция особенно существенную роль играет при высоких давлениях, в условиях которых удастся достичь приемлемо высоких выходов ценных оксигенатов.



Но с повышением температуры равновесие в реакции (1) быстро смещается влево, поэтому 600°C можно рассматривать как верхний температурный предел химии радикалов $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ и соответственно верхний температурный предел заметного выхода оксигенатов.

Детальная адекватная кинетическая ПОММ, разработанная В.И. Веденеевым с сотрудниками [15], позволила установить, что в результате интенсивного нелинейного обрыва цепей при взаимодействии друг с другом метилпероксидных радикалов



эта реакция имеет продолжительный период индукции (рис. 3), в течение которого ее можно рассматривать как квазистационарный разветв-

ленно-цепной процесс. Именно наличие длительного периода почти стационарного протекания реакции позволяет управлять этим в общем случае взрывным процессом и создать на его базе стабильный технологический процесс.

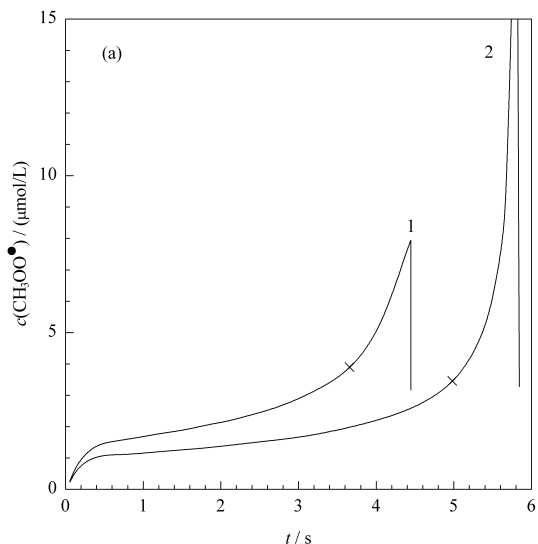
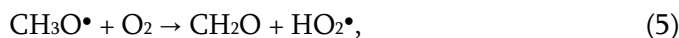


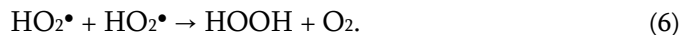
Рис. 3. Расчет зависимости концентрации $\text{CH}_3\text{OO}\bullet$ радикалов от времени в процессе ПОММ. (1) $P_{\text{O}_2} = 1.8$ атм; (2) $P_{\text{O}_2} = 8.4$ атм ($P_{\text{CH}_4} = 80.9$ атм, $T = 406^\circ\text{C}$) [3,15].

В течение этого квазистационарного периода в реакциях обрыва цепи (3) и реакциях продолжения цепи



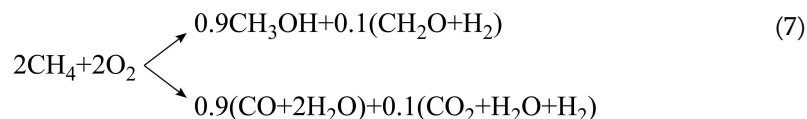
а также в ряде других реакций происходит наработка таких высокореакционных молекулярных продуктов, как CH_3OH , CH_2O , H_2O_2 и других. При достижении достаточно высокой концентрации этих продуктов, значительно более реакционноспособных, чем метан, в системе происходит второй разветвленно-цепной взрыв, быстро приводящий уже к полному расходованию кислорода и образованию основного количества конечных продуктов.

Конкуренция реакций (4) и (5) за активные радикалы $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ приводит к такому необычному явлению, как ингибирование окислительного процесса самим кислородом. В реакции (4) образуются активные радикалы $\text{CH}_3\bullet$, интенсивно продолжающие цепь в реакции с молекулярным кислородом, в результате которой получают метилпероксидные радикалы. Напротив, в реакции (5) образуются гидропероксидные радикалы $\text{HO}_2\bullet$, которые, по сравнению с радикалами $\text{CH}_3\text{OO}\bullet$, более интенсивно участвуют в реакциях обрыва цепи и в этих условиях в основном взаимодействуют друг с другом [16] по реакции (6)



В результате увеличение концентрации кислорода замедляет скорость цепной реакции окисления.

Несмотря на достаточно большой набор различных продуктов, зарегистрированных в экспериментах по ПОММ [3,4], только несколько продуктов может быть отнесено к числу основных. Примерное соотношение между ними может быть отражено приведенной ниже схемой:



Это не брутто-уравнение процесса, а только схема, все коэффициенты в которой могут значительно изменяться при изменении параметров процесса. Но эта схема наглядно иллюстрирует главные особенности ПОММ. В частности, она показывает, что этот процесс принципиально неселективен в отношении образования оксигенатов. Оба основных углеродсодержащих продукта CH_3OH и CO образуются примерно в равных количествах, поэтому трудно ожидать селективности по метанолу значительно выше 50%. Оба реагента расходуются примерно в одинаковом количестве, но только ~25% израсходованного кислорода идет на образование жидких оксигенатов. При этом вода является принципиальным продуктом, так что в ПОММ всегда образуется водный раствор метанола.

На протяжении длительного периода изучения ПОММ большие усилия были потрачены на попытки повысить его эффективность и выход целевых продуктов за счет использования гетерогенного катализа. Но присущее этому процессу очень интенсивное собственное разветвление посредством образования и последующего быстрого распада метилгидропероксида (2), скорость которого примерно на 4 порядка превышает скорость термического зарождения цепей [3,4], и очень короткая длина цепей из-за интенсивной рекомбинации метилпероксидных радикалов по реакциям (3)–(4) делают его промотирование чрезвычайно сложной задачей. В случае ПОММ катализатор вынужден соревноваться не с медленной реакцией термического зарождения, а с чрезвычайно быстрым разветвлением цепей. Кроме того, развитая поверхность катализатора способствует дополнительному обрыву цепей и протеканию гетерогенных реакций глубокого окисления. Так что в настоящее время можно считать, что наилучшие условия процесса обеспечивает чисто газозафазное проведение ПОММ при высоком давлении.

В качестве оптимальных для ПОММ можно рассматривать следующие условия.

Интервал температур 450-550°C обеспечивает необходимую скорость реакции и одновременно позволяет сохранить в реакционной смеси образовавшиеся оксигенаты.

Высокое давление 70-80 *атм* необходимо для протекания реакции в режиме разветленно-цепного процесса, где доминирует прямая реакция продолжения цепи метана с носителями цепи – метилпероксидными радикалами, и одновременно обеспечивает низкую скорость диффузии активных компонентов к поверхности реактора, на которой в основном происходит их глубокое каталитическое окисление с образованием H_2O и CO_2 .

Низкая текущая концентрация кислорода 3-4% останавливает процесс окисления до заметного распада образовавшихся оксигенатов, снижает ингибирование реакции кислородом и предотвращает перегрев реакционной смеси выше 600°C, т.к. каждый процент кислорода увеличивает конечную температуру продуктов окисления на ~40°C.

Небольшое время реакции ~1 с обеспечивает газофазный характер процесса без заметного вклада гетерофазных реакций.

Присутствие более тяжелых гомологов метана в углеводородной смеси значительно облегчает протекание процесса, позволяя снизить необходимые давление (до 30 *атм* и ниже) и температуру и повысить выход целевых продуктов.

Селективность образования метанола очень быстро снижается при увеличении конверсии метана (рис. 4), так что реальный выход метанола за проход не превышает примерно 2,5% или 20 г метанола на 1 м^3 пропущенного газа. Хотя эти результаты, на первый взгляд, кажутся не очень привлекательными, они позволяют предложить ряд эффективных технологических процессов, имеющих вполне очевидные ниши для практического применения, где у ПОММ мало или совсем нет реальных конкурентов.

Технологические процессы на основе парциального окисления природного газа в метанол. При достаточно жестких ограничениях, накладываемых перечисленными выше оптимальными условиями процесса, решающее значение приобретает его правильная организация. Для увеличения конверсии углеводородного газа при одновременном сохранении низкой текущей концентрации кислорода и ограничения на температуру реакционной смеси можно применить фракционирование подачи окислителя при одновременном снятии избыточного тепла в парогенераторе перед подачей его каждой следующей порции, как это показано на рис. 5. Делать более трех подобных секций без выделения жидких продуктов нецелесообразно, т. к. при этом начинает расходоваться уже наработанный ранее метанол. Но и такая организация процесса позволяет увеличить суммарную конверсию метана за проход примерно до 10-12%, а выход метанола – до ~7%.

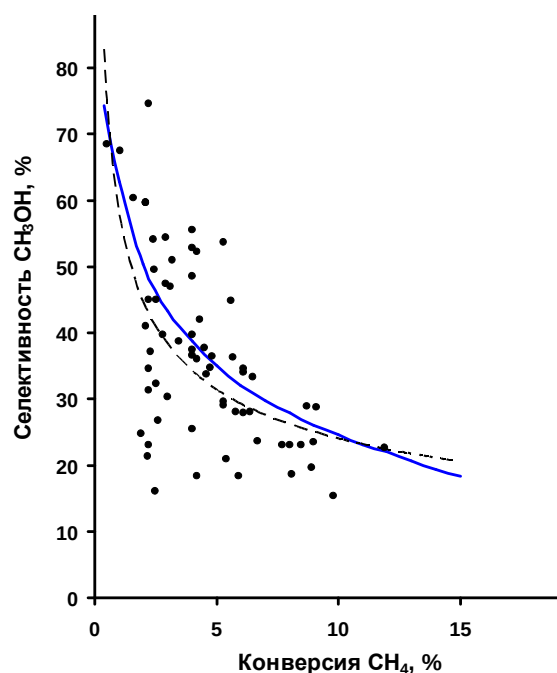


Рис. 4. Зависимость селективности образования метанола от конверсии метана. Точки – опубликованные экспериментальные данные. Пунктирная линия – статистический тренд экспериментальных данных, сплошная кривая – результаты кинетического численного моделирования газофазного процесса при $P = 100 \text{ атм}$, $T_0 = 420^\circ\text{C}$.

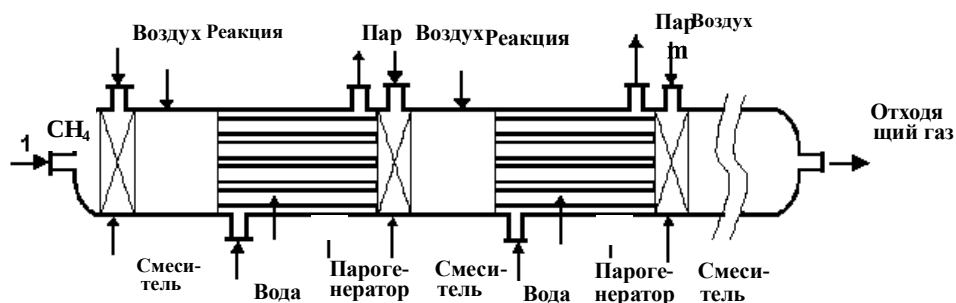


Рис. 5. Реактор для процесса ПОММ с фракционной подачей окислителя и снятием избыточного тепла за счет парогенераторных секций [3].

Если существует необходимость полной конверсии природного газа, то следует перейти к процессу с рециркуляцией отходящих газов. Для того, чтобы избежать необходимости использования сложных процессов очистки отходящих газов от образовавшихся газофазных продуктов реакции и инертных примесей, можно применить сдвдку определенной части смеси перед рециркуляцией. При использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха необходимый объем сдвдки будет составлять примерно 50%, при этом из каждых 1000 м^3 газа можно будет получить около 60 кг метанола. Если же использовать обогащенный воздух, содержащий 50% кислорода, объем сдвдки сократится до 10%. При этом из каждых 1000 м^3 газа можно будет получить уже примерно 200 кг метанола (рис. 6). Отходящий газ с содержанием азота менее 30% можно

использовать для генерации энергии в объеме, обеспечивающем собственные потребности производства.

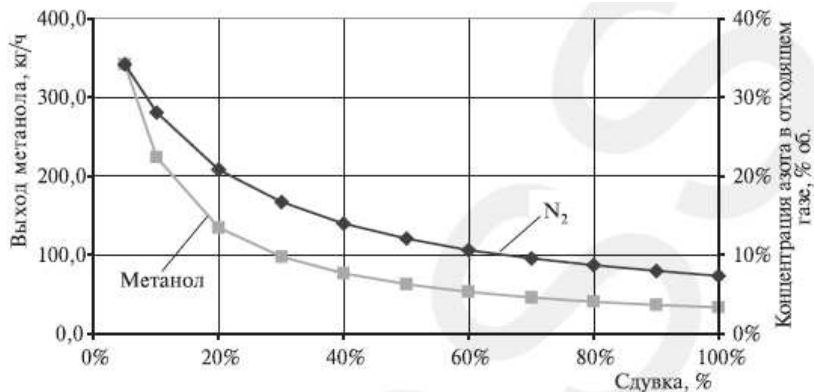


Рис. 6. Расчетная зависимость от доли сдуваемого газа выхода метанола на 1000 м³/ч входящего газа и концентрации азота в сдуваемом газе в процессе циклического парциального окисления метана обогащенным воздухом (концентрации O₂ = 50%).

Разумеется, принципиально неселективный процесс ПОММ не может конкурировать с традиционным крупнотоннажным производством метанола при высокой стоимости поставляемого природного газа. Но существует большое количество малотоннажных потребителей, особенно в удаленных и труднодоступных регионах добычи с обильными источниками дешевого газа, для которых практически нет альтернатив методу ПОММ (рис. 7).



Рис. 7. Перспективные процессы на основе прямого окисления метана в метанол.

Одно из наиболее очевидных применений метода ПОММ связано с производством метанола для ингибирования образования газовых гидратов при добыче и транспортировке природного газа в северных регионах. Ежегодно российская газодобывающая промышленность расходует на эти цели более 400 тыс. т метанола. А доставка метанола на многочисленные труднодоступные добывающие предприятия увеличивает его стоимость более чем в два раза.

Дешевый метанол, производимый непосредственно в местах добычи, может быть использован вместо дорогостоящих этаноламинов в качестве абсорбента для очистки добываемого газа от соединений серы, диоксида углерода, влаги и других примесей как в хорошо известном процессе *Ректизол* фирмы *Лурги*.

Особенно перспективен ПОММ для переработки жирных природных и попутных газов с высоким содержанием тяжелых гомологов метана. Например, образующиеся на удаленных установках подготовки газа газы деэтанзации (этановая фракция природного газа) практически невозможно рентабельно транспортировать с места добычи или квалифицированно использовать в качестве химического сырья. Большая часть этой ценнейшей углеводородной фракции в настоящее время сжигается в факелах. ПОММ позволяет относительно просто перерабатывать эти газы в такие ценные и востребованные жидкие продукты, как метанол, этанол, формальдегид.

Благодаря возможности селективного окисления тяжелых гомологов метана представляет большой интерес использование ПОММ в качестве стадии предварительного риформинга жирных газов перед их подачей на процесс каталитического парового риформинга для конверсии в синтез-газ. При этом возможно частичное выделение оксигенатов еще до стадии получения синтез-газа.

В некоторых удаленных газодобывающих регионах может представлять интерес малотоннажное производство методом ПОММ топливных спиртов или их последующая конверсия в бензин (Мобил-процесс) для удовлетворения локальных потребностей в моторном топливе.

Очень интересен процесс получения на базе ПОММ уксусной кислоты путем каталитического карбонилирования образующегося метанола другим углеродсодержащим продуктом процесса – монооксидом углерода [17]. В этом случае углеродная селективность образования целевого продукта близка к 100%, т. е. используются оба основных продукта конверсии.

Заслуживает внимания также использование метана в реакциях некаталитического окислительного присоединения к этилену, приводящее к образованию пропилена, т. е. олефина с увеличенным углеродным скелетом [18].

Другая возможность полного использования углеродного потенциала природного газа – организация комбинированного энергохимического процесса производства метанола на тепловых электростанциях. Такая комбинированная технология позволяет организовать наиболее простой и дешевый процесс получения метанола, т. к. в этом случае не требуются ни производство синтез-газа, ни получение кислорода, ни рециркуляция продуктов. Метанол получается простым окислением атмосферным воздухом примерно 10% подаваемого на выработку энергии природного газа. При этом энергетика также получает свою выгоду. Использование в качестве топлива природного газа, разбавленного примерно на 30% азотом воздуха, позволяет заметно снизить температуру горения и, тем самым, концентрацию монооксида азота в дымовых газах. Практически полностью оксиды азота могут быть удалены из дымовых газов при добавлении к ним части полученного метанольного раствора [19].

Еще одной интересной возможностью применения ПОММ для переработки нетрадиционных ресурсов природного газа является конверсия в метанол угольного метана с последующим получением на базе метанольного раствора и мелкодисперсных угольных отходов альтернативного жидкого топлива – метанольно-угольной суспензии [20]. При этом, помимо получения альтернативного жидкого топлива, решается острая экологическая проблема использования угольных отходов.

Конверсия природных и попутных газов в синтез-газ на основе объемных матричных горелок. Одним из главных сдерживающих факторов более широкого использования существующих газохимических процессов на основе предварительной конверсии природного газа в синтез-газ, в том числе для переработки нетрадиционных ресурсов, является высокая технологическая сложность, а также энерго- и капиталоемкость этого процесса. По различным оценкам, на эту стадию приходится до 60-70% всех затрат на конверсию углеводородных газов в жидкие химические продукты. Поэтому разработка более простых и эффективных процессов конверсии газообразных углеводородов в синтез-газ является одной из главных проблем современной газохимии. В [4] приведен подробный обзор предлагаемых альтернативных технологий получения синтез-газа. Однако пока ни одна из них не продемонстрировала свою эффективность в масштабах промышленного процесса. Ниже представлена недавно разработанная технология конверсии углеводородов в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц [21,22].

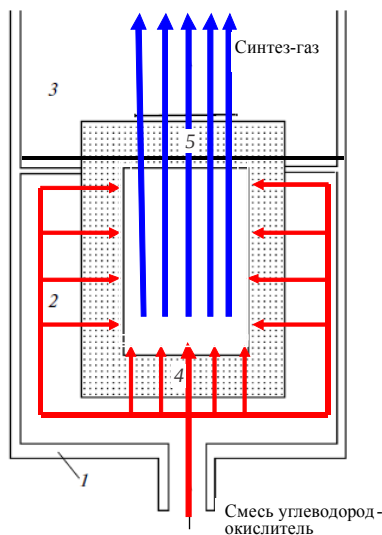


Рис. 8. Радиационная горелка с глубокой объемной матрицей: 1 – внешний кожух; 2 – объем с газовойздушной смесью; 3 – выход газов; 4 – боковые стенки и дно полости горелки из перфорированной керамики; 5 – крышка полости матрицы из перфорированной керамики.

Конвертер на основе объемной матричной горелки, принцип работы которого показан на рис. 8, позволяет устойчиво конвертировать в синтез-газ очень богатые углеводород-воздушные и углеводород-кислородные смеси в режиме их поверхностного горения в условиях запертого ИК-излучения. Беспламенное горение вблизи внутренней поверхности проницаемой объемной матрицы из-за интенсивного конвекционного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью протекает при значительно более низкой температуре, чем обычное факельное горение. Это происходит за счет частичной передачи тепла фронта пламени и продуктов сгорания поверхности матрицы и от нее свежей газовой смеси, которая поступает в зону горения уже подогретой примерно до 400-600°C. Наряду с частичным запиранием в объеме матрицы ИК-излучения фронта пламени, на которое приходится до 30-40% химической энергии углеводородного газа при беспламенном горении вблизи поверхности плоских ИК горелок, это позволяет существенно расширить пределы горения богатых смесей метана вплоть до значений коэффициента избытка окислителя ($\phi = 0,36$ (для метана ($\phi = [O_2]_0/2[CH_4]_0$)) (рис. 9).

В этих условиях реализовано окислительное превращение смесей, горение которых в нормальных условиях невозможно, что позволяет получать в некаталитическом газофазном процессе выход синтез-газа, близкий к термодинамически равновесному (рис. 9). При оптимальных условиях конверсии и низких значениях коэффициента избытка окислителя отношение H_2/CO практически достигает идеального для последующего технологического использования синтез-газа значения 2 [21,22]. Данная технология позволяет создавать компактные устройства

для получения синтез-газа из углеводородных газов практически любого состава.

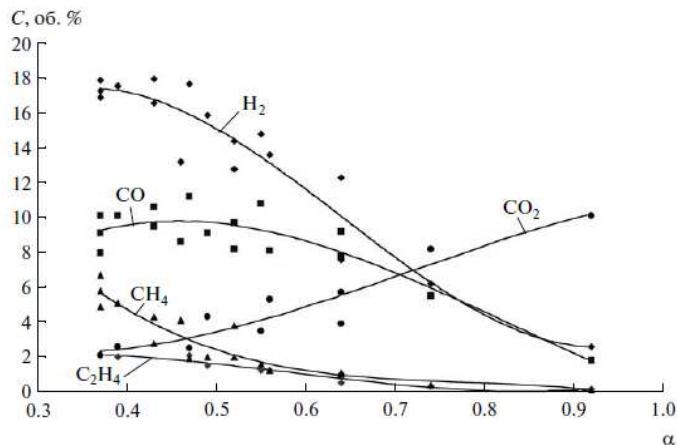


Рис. 9. Зависимость концентрации C продуктов конверсии метана в полости матрицы от коэффициента избытка окислителя α .

Горелочное устройство данного типа значительно проще известных реакторов получения синтез-газа, в частности, реакторов каталитического парового риформинга, и при этом способно стабильно обеспечивать близкие к известным процессам показатели конверсии метана и выхода водорода и оксида углерода. Его производительность, в зависимости от расхода горючей смеси, может изменяться в широких пределах. А с учетом возможности широкого варьирования мощности отдельного горелочного устройства и модульной компоновки различного числа однотипных горелочных устройств подобные генераторы способны перекрыть весь диапазон практически интересных для получения синтез-газа мощностей.

Помимо большого диапазона изменения производительности, компактности (удельная термическая мощность достигает 30 Вт/см^2 рабочей поверхности матрицы) и автотермичности процесса, к достоинствам генератора синтез-газа на основе объемной матрицы следует отнести простоту конструкции и обслуживания, отсутствие катализатора и сажеобразования в полости реактора, отсутствие особых требований к конструкционным материалам. Важным достоинством является возможность конвертировать углеводородные газы практически любого состава, включая ПНГ и более тяжелые, в том числе жидкие, углеводороды, а также отсутствие проблемы загрязнения рабочей поверхности матрицы продуктами горения, т. к. горение протекает в газовой фазе, и его продукты не взаимодействуют с поверхностью. Конверсию природного газа в радиационной горелке с объемной матрицей можно проводить и при повышенных давлениях. Это делает его привлекательным для промышленных процессов, требующих высокого давления синтез-газа. В качестве окислителя, в зависимости от предъявляемых к синтез-газу требова-

ний, могут использоваться воздух, обогащенный воздух или кислород. Еще одним достоинством процесса является возможность конвертировать в синтез-газ низкокалорийные топлива, например, биогаз с концентрацией CO_2 до 60% [23].

Селективный оксикрекинг тяжелых компонентов ПНГ. Изучение механизма окислительной конверсии легких алканов позволило предложить практическое решение одной из наиболее серьезных проблем, сдерживающих развитие малой энергетики, особенно в удаленных районах газо- и нефтедобычи [24]. До сих пор в добывающих регионах при огромной потребности в энергии значительный объем природных и попутных газов сжигается в факелах из-за невозможности их непосредственного использования для питания энергоустановок. Присутствие тяжелых углеводородов делает эти газы склонными к образованию смол и нагара и детонации, поэтому без предварительной подготовки они не пригодны в качестве топлива для газопоршневых и газотурбинных приводов. А существующие технологии подготовки и очистки газа сложны, требуют больших капиталовложений, затрат энергии и при характерном для малой энергетике расходе газа менее 20 млн($\text{м}^3/\text{год}$) нерентабельны.

Для решения этой проблемы было предложено использовать большое различие в реакционной способности метана и его гомологов. Это различие позволяет при определенных условиях селективно конвертировать более тяжелые углеводороды непосредственно в большом избытке метана, при этом сам метан практически не подвергается конверсии, а его содержание даже возрастает, т. к. он является одним из основных продуктов конверсии своих гомологов. Процесс протекает в основном как термический крекинг тяжелых алканов. Но, как показали эксперименты, введение небольшой доли кислорода, менее 0,1 от концентрации конвертируемых углеводородов, не только ускоряет процесс, но и позволяет практически полностью исключить сажеобразование. Поскольку при этом, помимо продуктов крекинга – водорода, этилена и пропилена, а также легких алканов – метана и этана, появляется соответствующее количество CO , то процесс в общем случае должен рассматриваться как селективный оксикрекинг тяжелых C_3+ компонентов попутного газа [25]. В результате C_3+ алканы конвертируются в более легкие соединения с более высокими октановыми числами, менее склонные к смоло- и сажеобразованию.

При температурах менее 550°C процесс протекает только в присутствии катализатора, но при более высоких температурах $700-750^\circ\text{C}$ он становится практически полностью газофазным. Были проведены исследования окислительной конверсии в большом избытке метана и инертных газов как индивидуальных C_2-C_7 алканов, так и их сложных смесей, имитирующих реальный попутный газ. Полученные результаты позволили предложить простую и эффективную газофазную технологию

гию селективного окискрекинга тяжелых углеводородов, которая не требует применения катализаторов, не снижает теплосодержание исходного газа и не производит отходы, требующие дополнительной утилизации. На базе лабораторных исследований была создана и испытана пилотная установка с производительностью по газу до 20 м³/ч (рис. 10).



Рис. 10. Пилотная установка окислительной конверсии тяжелых компонентов попутного газа.

Испытания на модельном газе, моделирующем состав попутного газа Верхне-Хулымского месторождения, показали, что при температуре 750°C, давлении 1 атм и времени пребывания газа в реакторе ~1 с конверсия фракции C₅-C₆ достигает 90%, бутанов – почти 80%, и пропана – около 70% (рис. 11).

Таким образом, с помощью предложенной технологии можно рассчитывать на успешное решение проблемы использования попутных и сырых природных газов в локальной энергетике и значительное снижение объема факельного сжигания попутного газа.

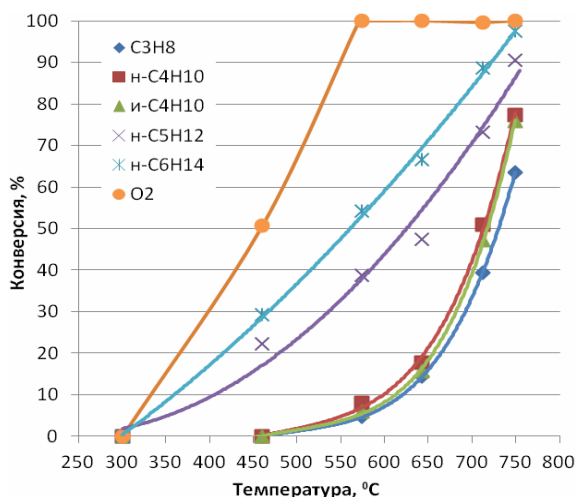


Рис. 11. Результаты одной из серий пилотных испытаний. Температурная зависимость окислительной конверсии C₃-C₆ алканов при работе с газом, моделирующим состав попутного газа Верхне-Хулымского месторождения.

Заклучение. Проведенные в последние годы исследования кинетики и механизма парциального окисления метана позволили установить основные особенности механизма этого процесса. В отношении более тяжелых алканов такую работу еще предстоит проделать. Главные особенности парциального окисления алканов связаны с сильной нелинейностью механизма этого процесса и большой ролью в нем пероксидных соединений и радикалов. Однако уже имеющийся уровень понимания механизма этих процессов позволяет предложить на этой основе ряд новых газохимических процессов. Происходящее сейчас быстрое освоение нетрадиционных источников природного газа – сланцевого газа и газа плотных формаций, угольного метана, попутного нефтяного газа, газа из малодебитных и низконапорных месторождений и других источников, и связанное с этим быстрое изменение сырьевой базы газовой отрасли делает необходимым разработку нового поколения относительно простых малотоннажных газохимических технологий. Это открывает реальные перспективы для практического внедрения новых процессов на основе парциального окисления легких алканов и делает необходимым более глубокое и целенаправленное исследование кинетики и механизма этих процессов.

Авторы выражают благодарность А.С. Караханяну за ценные советы о возможности переработки сланцевых газов Республики Армения.

ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՈՒՂԵԿԻՑ ԳԱԶԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՆ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՆՈՐ ՈՒՂՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Վ. Ս. ԱՐՈՒՑՑՈՒՆՈՎ, Լ.Ն. ՍՏԵԿՈՎԱ և Լ.Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Աշխատանքում դիտարկվում են բնական և ուղեկից գազերի օքսիդային փոխարկման որոշ հեռանկարային ուղղություններ և դրանց տեխնոլոգիական կիրառման հնարավորությունները՝ փոքրատոննաժ գազաքիմիական պրոցեսների մշակման նպատակով, հիմնվելով ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների մեխանիզմների պարզաբանումների վրա:

Բնական գազի համաշխարհային պաշարների կառուցվածքի զգալի փոփոխությունները, առաջին հերթին ոչ ավանդական, դժվարամատչելի ու փոքր ելքով աղբյուրների դերի կանխատեսելի աճը, զգալիորեն մեծացրել են հետաքրքրությունը փոքրածավալ գազաքիմիական տեխնոլոգիաների նկատմամբ: Սակայն թեթև ածխաջրածինները և հատկապես մեթանը շատ կայուն միացություններ են և դրանց ակտիվացման համար պահանջվում են բարձր ջերմաստիճաններ, հետևաբար նաև էներգիայի մեծ հոսքեր: Քանի որ փոխազդող ածխաջրածնի անհրաժեշտ էներգիա ապահովելու առավել արդյունավետ ճանապարհը դրա մասնակի օքսիդացումն է հենց նույն ռեակտորի ներսում, ապա զգալիորեն մեծացել է հետաքրքրությունն այն տեխնոլոգիաների նկատմամբ, որոնք առնչվում են ածխաջրածինների մասնակի օքսիդացմանը: Աշխատանքում դիտարկվում են բնական և ուղեկից գազերի օքսիդային փոխարկման որոշ հեռանկարային ուղղություններ՝ հիմնված ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների վրա և դրանց տեխնոլոգիական կիրառությունները՝ փոքրածավալ գազաքիմիական պրոցեսների մշակման համար: Նման պրոցեսների շարքում առավել լրիվ մշակված է մեթանի փոխարկումը մեթանոլի: Այս այլասերված ճյուղավորված շղթայական բարդ պրոցեսի կինետիկայի ավելի խորը պարզաբանումը թույլ է տալիս առաջադրել մի շարք հեռանկարային փոքրածավալ պրոցեսներ, ինչի շնորհիվ ապահովվում է ածխաջրածինների վերամշակումը տեղում՝ մինչև մեթանոլ և այլ թթվածնային արգասիքներ: Այդ տեխնոլոգիաները շատ ավելի

պարզ են ավանդական տեխնոլոգիաների համեմատ և հեշտությամբ համադրվում են էներգիայի արտադրության հետ:

Ածխաջրածինների՝ տարբեր արժեքավոր քիմիական նյութերի և հեղուկ ածխաջրածինների, ներառյալ շարժիչային վառելիքների փոխարկմանն այլընտրանք է դրանց նախնական փոխարկումը սիթեզ-գազի: Աշխատանքում նկարագրվում են սկզբունքորեն նոր, կոմպակտ ու փոքրածավալ արդյունավետ ածխաջրածինների փոխարկիչ սարքեր, հիմնված ծավալային մատրիցներում ածխաջրածինների մասնակի օքսիդացման վրա: Դրանք թույլ են տալիս ծավալային մատրիցներին ներքին մակերևույթի մոտակայքում՝ ցածրջերմաստիճանային, առանց բոցի այրման պայմաններում փոխարկման ենթարկել շատ հարուստ խառնուրդներ և այդպիսով ապահովել CO-ի և H₂-ի բարձր ելքեր առանց կատալիզատորի օգտագործման:

Արդյունավետ օքսիդացման պրոցեսի մեկ այլ օրինակ է ավելի ծանր C₃₊ ածխաջրածինների (նավթերի ուղեկից գազեր) ընտրողական օքսիդացումը, ինչը թույլ է տալիս փոխարկել դրանք ավելի պարզ, հիմնականում էթիլենի, ջրածնի, մեթանի ու ածխածնի օքսիդի, այդպիսով մատակարարվող գազը դարձնելով հարմար գազամթոնների ու գազատուրբինների համար:

NEW DIRECTIONS IN OXIDATIVE CONVERSION OF NATURAL AND OIL ASSOCIATED GASES

V. S. ARUTYUNOV¹, L. N. STREKOVA¹ and L. A. TAVADYAN²

¹ Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences
4, Kosygin Str., Moscow, 119991, Russia

E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

² A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

In the research some advanced directions of oxidative conversion of the natural and accompanying gases and the possibility of their technological use for the initiation of small-capacity gazochemical processes are considered based on the understanding of mechanisms of branching chain reactions.

Significant changes in the structure of world resources of natural gas, first of all, the predictable increase of the role of unconventional, stranded and low deposit resources sharply increased the interest to low scale gas chemical technologies. But light hydrocarbons, especially methane, are very stable compounds that need high temperatures, and too high fluxes of energy for their activation. Because the most efficient way to provide high amount of energy to reacting hydrocarbon is its partial oxidation just inside the same reactor, there is significant attention to technologies based on the partial oxidation of hydrocarbons. The paper analyses some prospective directions in the oxidative conversion of natural and associated gases, based on chain-branched reactions, and the possibility of their technological application for developing of low scale gas chemical processes.

Among such processes one of the most developed is the direct conversion of methane to methanol. More explicit understanding of the unusual kinetics of this degenerated chain-branched process let to suggest some prospective low-scale processes for on-site processing of hydrocarbon gases into methanol and other oxygenates which are much simpler than traditional technologies and easily combined with power generation.

Alternative route for conversion of hydrocarbon gases into different valuable chemicals and liquid hydrocarbons including motor fuels is their preliminary conversion into syngas. The paper describes principally new type of compact and effective low-

scale hydrocarbon reformers based on the partial oxidation of hydrocarbon gases in volumetric matrixes that let to convert very rich mixtures at low temperature flameless combustion in the vicinity of the inner surface of volumetric matrix and thus obtain high yield of CO and H₂ without use of catalyst.

Another example of the effective oxidation process is the selective oxidation of heavier C₃+ hydrocarbons in oil associated gas that let to convert them into more simple and octane compounds, predominantly, ethylene, hydrogen, methane and carbon monoxide, thus making gas suitable for feeding gas piston and gas turbine engines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Weijermars R.* //Oil & Gas J., 2011, Jan. 3, p.74.
- [2] Геология Армянской ССР, т.VII, Неметаллические полезные ископаемые. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1966 (Месропян А.И., Саркисян О.А.) с.530.
- [3] *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М., Наука, 1998.
- [4] *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. М., КРАСАНД, 2011.
- [5] *Sinev M., Arutyunov V., Romanets A.* // Advances in Chemical Engineering / Ed. G.B.Marin. Elsevier, 2007, v.32, p.171.
- [6] *Sinev I. M.Yu., Fattakhova I. Z.T., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A.* // J. Nat. Gas. Chem., 2009, v.18, p.273.
- [7] *Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В., Григорян Р.Р., Гарибян Т.А.* // Кинетика и катализ, 1988, т.29 (5), с.1105.
- [8] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
- [9] *Штерн В.Я.* Окисление углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1961.
- [10] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
- [11] *Налбандян А.Б., Варданян И.А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1986.
- [12] *Arutyunov V.S., Basevich V.Ya., Vedeneev V.I.* // Ind. Eng. Chem. Res., 1995, v.34, 112, p.4238.
- [13] *Arutyunov V.S., Basevich V.Ya., Vedeneev V.I.* //Russian Chemical Reviews, 1996, v.65, p.197.
- [14] *Arutyunov V.S.* // Journal Natural Gas Chemistry, 2004, v.13, 11, p.10.
- [15] *Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1988, т.29, с.7, 14, 1291, 1297.
- [16] *Тавадян Л.А.* // Химическая физика, 1986, т.5, 11, с.63.
- [17] *Mac Farlan A., Liu D.* In: Studies in Surface Science and Catalysis. Natural Gas Conversion VI, 2001, v.136 /Ed. E.Iglesia, T.H.Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, 2001.
- [18] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж.* // Хим. ж. Армении, 2009, т.62, 13-4, с.316.
- [19] *Zamansky V.M., Loc Ho, Maly P.M., Seeker W.R.* //Combust. Sci. Technol., 1996, v.120, p.255.
- [20] *Арутюнов В.С.* // Газовая промышленность, 2012, 1672 (спецвыпуск), с.58.
- [21] *Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г.* // ТОХТ, 2010, т.44, 11, с.21.
- [22] *Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V.* //Chem. Eng. J., 2011, v.176-177, p.291.
- [23] *Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M.* // Int. J. Hydr. Energy, 2012 (in press).
- [24] *Арутюнов В.С.* // Российский химический журнал, 2010, т. 54, 15, с.31.
- [25] *Арутюнов В.С., Быховский М.Я., Синев М.Ю., Корчак В.Н.* // Изв.РАН, Сер. хим., 2010, 18, с.1493.