Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 5, Part 3
ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

PARTIAL HOMOGENEOS OXIDATION OF LIGHT HYDROCARBONS

Valery M. Rudakov [*], Valery I. Savchenko[*], Ilya G. Fokin[*], Vladimir S. Arutyunov[**]
([*] Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka? [**]
Institute of Chemical Physics RAS, Moscow)

Abstract

Direct oxidation of hydrocarbons containing in natural and accompanying petroleum gases is considered as a perspective way to convert them into various valuable and important chemicals. This radical chain process is carrying out at temperatures 400 – 500 ^{0}C and pressures over 10 bar. It has been shown that the main products during the oxidation of hydrocarbons C_3 – C_4 are methanol, water, formaldehyde, carbon oxide and olefins. The effect of pressure and concentration of oxygen on the yield of the indicated products was investigated.

Key words: *natural gas, petroleum-associated gases, oxidative conversion*

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность создания технологии утилизации попутных нефтяных газов, объем факельного сжигания которых достигает только в России 50 миллионов м^3/год, очевидна. Одним из путей решения этой задачи является прямое, некаталитическое окислением легких углеводородов с получением спиртовых смесей (преимущественно, метанола). Основой этого одностадийного процесса является теория разветвленных цепных реакций, разработанная Н.Н. Семеновым.

В результате выполненных ранее исследований [1,2] разработан технологический процесс окислительной конверсии природного газа (метана) в метанол, позволяющий создавать высокоэффективные малотоннажные установки, необходимые для вовлечения в промышленную эксплуатацию малодебитных месторождений природного газа, а также быстро растущих ресурсов низконапорного газа. Для расширения областей применения этого процесса была изучена окислительная конверсия смесей легких углеводородов C_1-C_4, моделирующих по составу попутные нефтяные газы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по окислению легких углеводородов проводили на установке высокого давления, подробно описанной в работах [2,3]. Реакцию проводили в реакторе из нержавеющей стали длиной 450 мм, с помещенной внутрь кварцевой вставкой с внутренним диаметром 7 мм при температуре около 500^{o}C. Время пребывания реакционной смеси в реакторе составляло от 0,5 до 3 секунд. Все эксперименты проводили при полной конверсии кислорода.

Контроль за протеканием процесса осуществляли непрерывным измерением и регистрацией температуры вдоль реактора (8 точек) и периодическим определением состава газовой фазы на входе и выходе из реактора. Жидкие продукты окисления анализировали методом газовой хроматографии.

В качестве объекта исследований использовали смесь с объемным составом: CH_4 – 80%, C_2H_6 – 3%, C_3H_8 -15%, C_4H_{10} – 2%.

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Как показали исследования, гомогенное окисление смесей метана с C_2-C_4 – углеводородами, в отличие от парциального окисления чистого метана, протекает в области значительно более низких давлений. Установлено, что в продуктах, помимо жидких оксигенатов и оксидов углерода, наблюдается образование непредельных C_2-C_3 – углеводородов, концентрация которых быстро растет с увеличением начальной концентрации кислорода (рис. 1). Увеличение давления, напротив, ведет к снижению выхода олефинов (рис. 2), что закономерно для окислительного дегидрирования.

При относительно низких давлениях $P < 40$ бар исходный метан практически не расходуется, а его относительная конверсия

$$\beta\,(\%) = ([C]_0 - [C]_к) / ([C]_0,$$

отрицательна (рис. 3) за счет образования метана в результате конверсии более тяжелых компонентов. Поэтому при достаточной концентрации кислорода в таких условиях может быть осуществлена селективная конверсия C_3+ компонентов смеси. При низком содержании этана, на уровне нескольких процентов, его концентрация кинетически более тесно связана с концентрацией метана, и селективное окисление этана при такой концентрации в смеси с метаном не наблюдается.

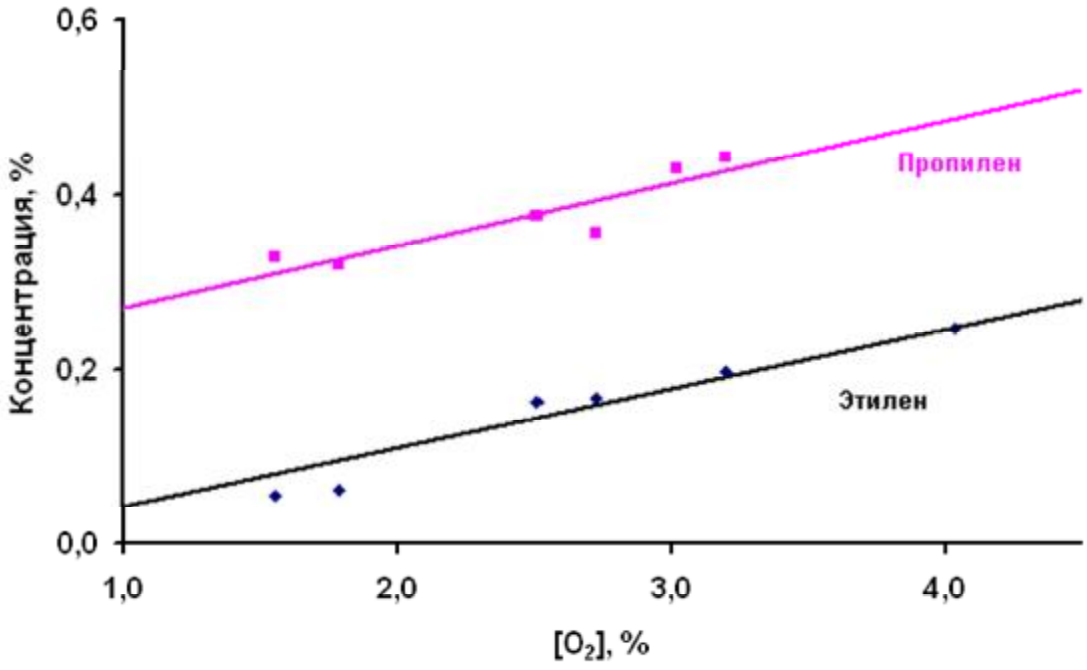


Рис. 1. Зависимость концентраций этана (■), этилена (♦), пропана (▲) и пропилена (●) от начальной концентрации кислорода (этилен и пропилен – по правой шкале) (P = 55 бар, T = 500°C)

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

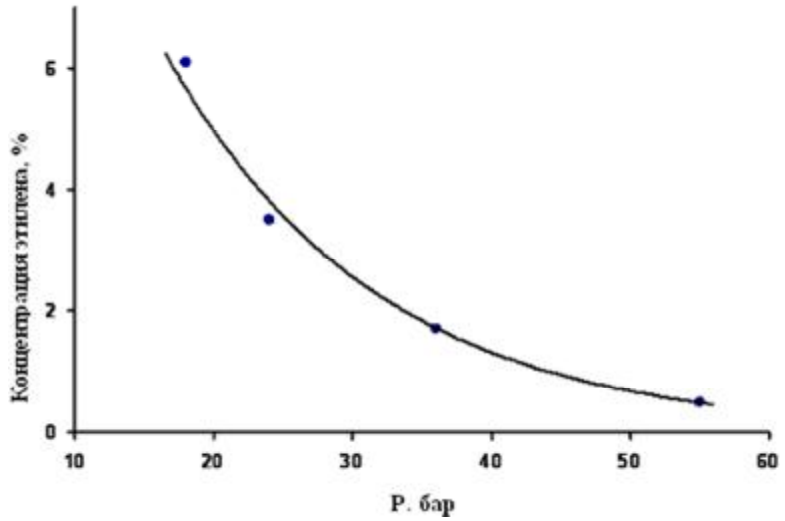


Рис. 2. Зависимость концентрации этилена на выходе из реактора от давления.

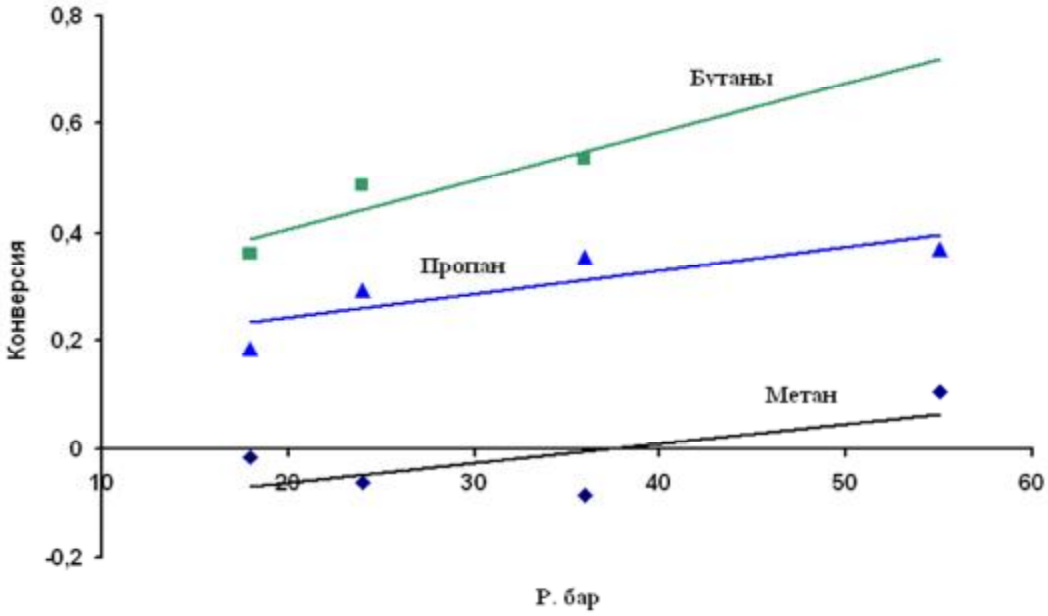


Рис. 3. Зависимость конверсии углеводородов от давления.

$[O_2]_0 = 4$ %, $T = 500^oC$

При более высоких давлениях $P > 40$ бар метан уже активно вовлекается в процесс окисления, и его конверсия становится заметной. При увеличении содержания кислорода в исходной смеси наблюдается существенное увеличение конверсии C_2-C_4 – углеводородов (рис. 4).

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

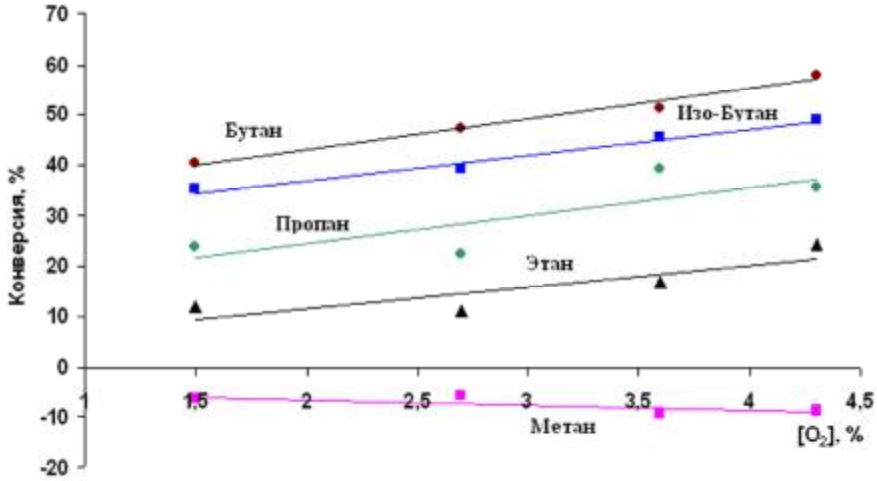


Рис. 4. Зависимость относительной конверсии углеводородов от начальной концентрации кислорода. P= 36 бар, T = 500°C)

Выход CO, на долю которого приходится подавляющая часть образующихся оксидов углерода, линейно растет с давлением и очень быстро повышается с увеличением концентрации кислорода, примерно пропорционально $[O_2]_0^n$, где n = 2,4-3,6 (рис. 4).

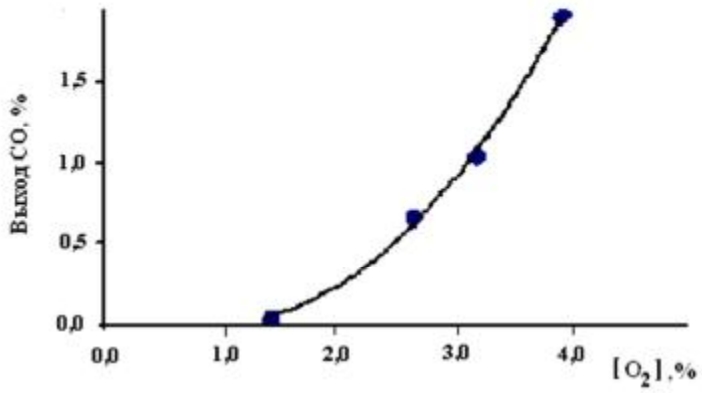


Рис. 5. Зависимость выхода CO от начальной концентрации кислорода

P = 17,5 бар, T = 500°C

В жидких продуктах окисления содержатся вода, метанол (~20%), формальдегид (~15%), высшие спирты (~2%) и примеси других кислородсодержащих компонентов (рис.6), причем выход метанола практически не зависит от давления. Увеличение концентрации кислорода

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

слабо влияет на состав жидкой фазы. Немного растет содержание воды и снижается содержание спиртов (рис. 7).

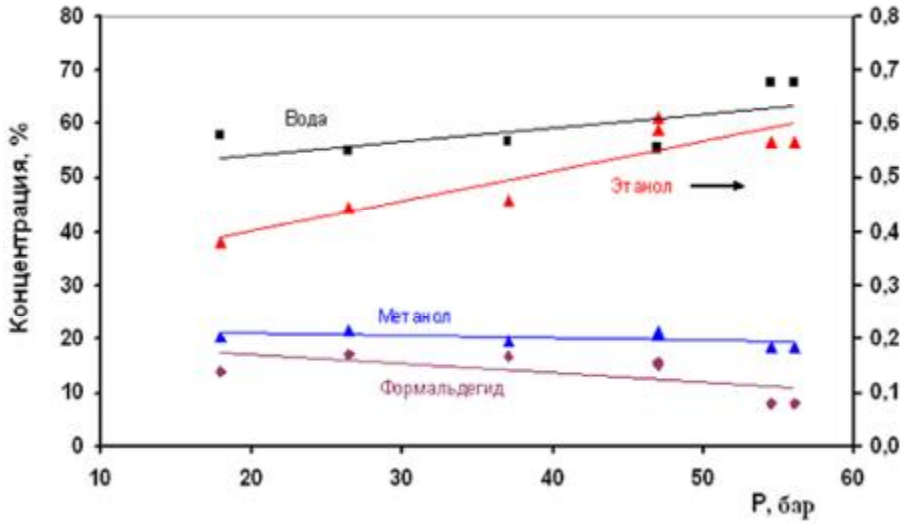


Рис. 6. Зависимость состава жидкой фазы от давления. [O_2] =2,6 %

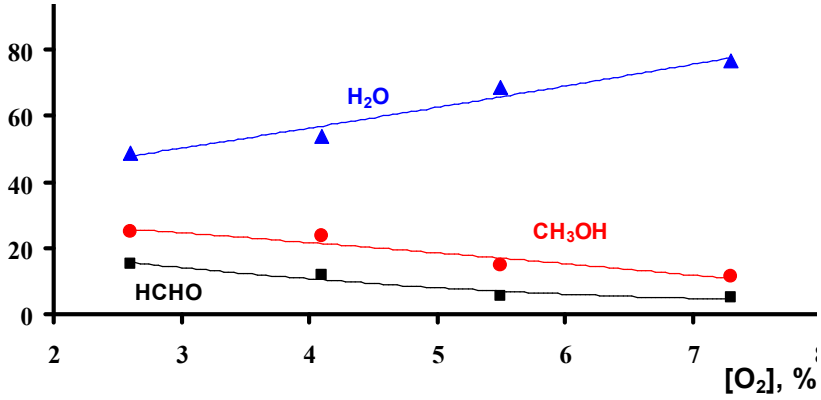


Рис. 7. Зависимость состава жидкой фазы от начальной концентрации кислорода., – вода, - метанол, – формальдегид.

P = 24 бар, T = 500°C.

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

Температура процесса мало влияет на выход продуктов, но желательно ее ограничение диапазоном 550 ^{0}C. Это связано с тем, что при больших температурах наблюдается образование сажи, в первую очередь, на поверхностях реактора, не защищенных кварцевой вставкой.

Таким образом, реализация процесса окислительной конверсии легких углеводородов не требует высокого давления и большого расхода окислителя. Технологическая схема процесса является достаточно простой (рис.8).

Попутный газ (широкая фракция легких углеводородов), нагреваясь в межтрубном пространстве реактора 1 до рабочей температуры, под давлением поступает в смеситель реактора, куда подают также окислитель – воздух. Процесс окисления протекает в трубном пространстве, из которого продукты реакции попадают в холодильник и, далее, в сепаратор 3. После разделения в сепараторе часть газообразных продуктов возвращают на рецикл, а часть направляют на переработку. Жидкие продукты окисления (спирты, формальдегид, вода) отправляют на дальнейшую переработку.

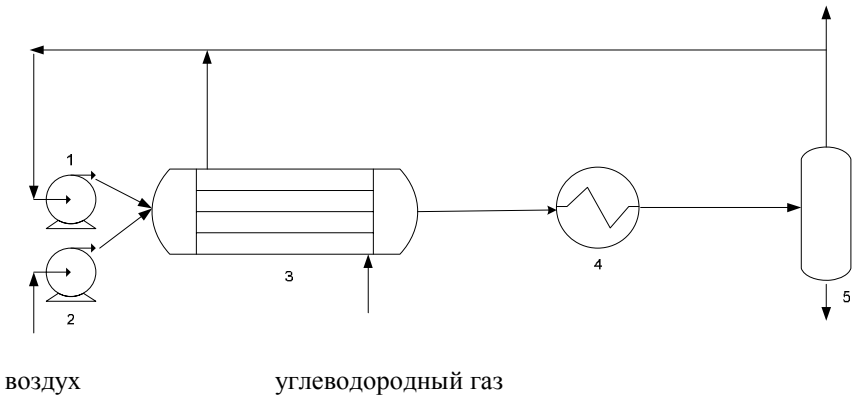


Рис.8. Принципиальная технологическая схема процесса окислительной конверсии легких углеводородов.

1, 2 – компрессоры, 3 – реактор окисления, 4 – холодильник, 5 – сепаратор.

Расчет материального баланса процесса с рекиклом показал, что при давлении 30 бар, концентрации окислителя 3% и объеме отводимого газа 15% удается существенно повысить в нем метановое число и такой газ можно использовать в качестве топливного в поршневых и турбинных энергетических установках.

4. Заключение.

Проведенные исследования показывают экономическую привлекательность создания промышленных установок окислительной конверсии легких углеводородов.

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.science-journals.eu

При низких давлениях и концентрациях окислителя удается провести селективную конверсию C_2 – C_4 углеводородов. В настоящее время выполнена проектная проработка процесса мощностью 4000т/год метанола, для использования его в качестве ингибитора гидратообразования при транспортировке сжатого природного газа.

Литература

1. Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Шеверденкин Е.В., Шеверденкина О.Г., Желтяков А.Ю. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление метана в реакторах с поверхностью из нержавеющей стали и кварца. Теоретические основы химической технологии. 2002. Т.36. №5. С.518-523.
2. Arutyunov V.S., Rudakov V.M., Savchenko V.I., Sheverdenkin E.V., Sheverdenkina O.G., Zheltyakov A.Yu. Partial alkane oxidation at high pressures: methane oxidation in stainless steel and quartz reactors. Theor. Foundations Chem. Eng., 2002, **36:** 472-476.
3. Шеверденкин Е.В., Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Соколов О.В. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление этана и метан-этановых смесей. Теоретические основы химической технологии. 2004. Т.38. №3. с.332-336.
4. Sheverdenkin E.V., Arutyunov V.S., Rudakov V.M., Savchenko V.I. Kinetics of partial oxidation of alkanes at high pressures: Oxidation of ethane and methane-ethane mixtures. Theor. Foundations Chem. Eng. 2004. v.38. No3. p.311-315.
5. Арутюнов В.С. Рудаков В.М. Савченко В.И. Шеверденкин Е.В. Относительная конверсия низших алканов при их совместном парциальном газофазном окислении. ТОХТ. 2005. Т.39. №5. с. 516-522.
6. Arutyunov V.S., Rudakov V.M., Savchenko V.I., Sheverdenkin E.V. Relative conversion of lover alkanes at their simultaneous partial gas-phase oxidation. Theor. Foundations Chem. Eng. 2005. v.39. No5. P.487-492.