

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ НА ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА**

Р.В. Петров

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: petrov@catalysis.ru

ANALYSIS OF DIFFUSION PROCESS INFLUENCE ON OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

R.V. Petrov

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov
Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090
E-mail: petrov@catalysis.ru

***Abstract.** It is shown that oxidative coupling of methane at the reaction conditions has no transport limitations (kinetic regime). On the base of the thermodynamic modeling and experiment a key role of the catalysts influence on reaction selectivity was shown.*

Введение. Одними из перспективных методов переработки метана являются синтез метанола, синтез формальдегида, ароматизация метана, а также окислительная конденсация метана (ОКМ). Производство этилена является одним из основных нефтехимических процессов. Ежегодно в мире производится около 156 млн тонн этилена в год, и ежегодный темп роста составляет около 4,5% [1]. Возрастание спроса на этилен в последние годы превышает прирост объёмов его производства, что, вместе с повышением стоимости нефтяного сырья, ведет к постоянному увеличению цен на этот продукт. В процессе ОКМ метан окисляется на катализаторах с образованием целевых продуктов: этана и этилена, и побочных – оксидов углерода. Реакция протекает при высоких температурах (> 500°C) и является высокоэкзотермичной. Поэтому при проведении экспериментальных исследований может наблюдаться влияние процессов внешней и внутренней диффузии, разогрева зерен катализатора на скорость каталитической реакции. Следовательно, важным является выбор условий, при которых процесс протекает в кинетической области.

Целью работы являлась оценка влияния внешне- и внутридиффузионного торможения на режим протекания реакции, а также термодинамический расчет равновесных концентраций процесса ОКМ.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования каталитической активности в реакции окислительной конденсации метана изучали в проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Смесь реагентов (CH₄, O₂ в N₂) из баллона через регулятор расхода газа поступала в реактор с катализатором при давлении, близком к атмосферному. Реактор из кварца обогревался высокотемпературной электропечью с псевдоожиженным слоем песка. После реактора отбирали пробы реакционной смеси, которые в режиме *on-line* поступали на анализ в хроматографы ЛХМ-80 и Цвет-500 с детекторами по теплопроводности, соединенные последовательно. В качестве газа носителя использовался гелий. Газы CO₂ и углеводороды C₂ – на аналогичной колонке с полимерным сорбентом

HayeSep C (2 м × 3 мм), а H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO разделяли на набивной колонке с цеолитом 5A (3 м × 3 мм) при температуре колонок 60 °С и 90 °С, соответственно. Исследования для определения каталитической активности в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура $T = 600\text{--}900$ °С, давление $P = 0,1$ МПа, соотношение CH₄:O₂ = 4–8 и время контакта 0,02–0,12 секунд.

Результаты. Эксперимент, проведенный к.х.н. Ивановым Д.В. на катализаторе Sr₂TiO₄, приготовленном методом мех. активации и прокаленном при 1100°С, показал, что при начальной температуре $T_0 = 700$ °С, времени контакта 0,038 с и соотношении CH₄:O₂ = 6 температура на выходе из реактора составляла 800 °С, конверсия кислорода $X_{O_2} = 72,8\%$, метана $X_{CH_4} = 15,5\%$, селективности по этану 37,3%, этилену 24,3%, оксид углерода 13,6% и диоксид углерода 24,8%.

Скорость реакции на катализаторе рассчитывали по экспериментальным данным: начальные концентрации и конверсии реагентов, время контакта. Для оценки влияния внутри- и внешнедиффузионного торможения была рассчитана максимальная скорость реакции (при начальных концентрациях реагентов и наибольшей температуре в слое катализатора 800 °С).

Анализ влияния внутридиффузионного торможения на процесс ОКМ проведен по методике, предложенной Вагнером [2]:

$$F_s = \frac{d_z^2 \cdot r}{4 \cdot D_{\text{eff}} \cdot c} < 1 \quad (1)$$

где F_s – модифицированный модуль Тиле; D_{eff} – коэффициент эффективной диффузии кислорода внутри зерна катализатора, м²/с; d_z – диаметр частицы катализатора, м; r – максимальная скорость реакции, моль/(моль·с); c – концентрация реагента, моль/моль.

Анализ влияния скорости реакции на разницу температур снаружи и внутри гранулы катализатора проведен по методике [3]:

$$\frac{d_z^2 \cdot r \cdot \Delta H}{4 \cdot \lambda_{\text{cat}} \cdot T} < \frac{R \cdot T}{E_A} \quad (2)$$

где ΔH – энтальпия реакции, Дж/моль; λ_{cat} – теплопроводность частицы катализатора, Вт/(м·°К); T – температура, °К; E_A – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·°К).

Для оценки влияния внешнедиффузионного торможения на скорость реакции на поверхности катализатора используется критерий, который показывает отношение скорости реакции на поверхности катализатора к скорости диффузии реагирующего вещества из газового или жидкостного потока к внешней поверхности частицы катализатора. Если концентрация реагирующего вещества в потоке отличается от концентрации на внешней поверхности не более чем на 5%, то скорость реакции отличается не более чем на 5% от кинетической, тогда справедливо неравенство [2, 3]:

$$\frac{r \cdot d_z}{2 \cdot \beta c} < 0,15 \quad (3)$$

где β – коэффициент массообмена, м/с.

Скорость реакции отличается не более чем на 5% из-за разности температур между газовым потоком и гранулой катализатора, если выполняется неравенство [2]:

$$\frac{d_z \cdot r \cdot \Delta H}{2 \cdot \alpha T} < 0,15 \cdot \frac{R \cdot T}{E_A} \quad (4)$$

где α – коэффициент теплообмена, Вт/(м²·°К).

Коэффициенты теплообмена α и массообмена β , численное значение которых необходимо для расчета критерия влияния внешней диффузии по уравнениям (3, 4), определяли по зависимостям, рекомендованным в [4]. Расчеты по неравенствам (1–4) показали, что модифицированный модуль Тиле $F_S = 0,35$, левая часть неравенства (2) составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$, а правая 0,045, левая часть неравенства (3) равна 0,03, левая часть неравенства (4) $2,6 \cdot 10^{-3}$ меньше его правой части $6,7 \cdot 10^{-3}$, следовательно, экспериментальные исследования проведены в кинетической области.

Для оценки равновесных концентраций был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе ОКМ в результате взаимодействия метана с кислородом [5]. Расчеты показывают, что при изменении соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2-6$ ($T = 800^\circ\text{C}$) в исходной бинарной смеси, равновесный состав меняется в следующем интервале концентраций: $\text{CH}_4 = 3-40\%$, $\text{H}_2 = 53-40\%$, $\text{CO} = 30-20\%$, $\text{CO}_2 < 1\%$, $\text{H}_2\text{O} < 2\%$. Изменение температуры $T = 600-900^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4$) приводит к изменению равновесных значений концентраций в более узком диапазоне величин: $\text{CH}_4 = 36-25\%$, $\text{H}_2 = 40-50\%$, $\text{CO} = 20-25\%$, $\text{CO}_2 < 4\%$, $\text{H}_2\text{O} < 4\%$. При этом равновесное содержание C_2 -углеводородов (этан, этилен) в исследуемом диапазоне изменения температуры и начальных концентраций метана и кислорода в сумме составляло незначительную величину – менее 1%. Учитывая, что при каталитическом окислении метана концентрация C_2 более чем на порядок превышает полученное равновесное значение, это позволяет предположить, что использование катализатора позволяет более селективно проводить окисление метана в целевые продукты: этан и этилен. Поэтому поиск активных составов и разработка эффективного катализатора ОКМ является актуальной задачей, решение которой должно в первую очередь основываться на глубоком понимании механизма реакции.

Заключение. Проведенная оценка влияния внешне- и внутридиффузионного торможения, а также разницы температур между газовым потоком и наружной поверхностью гранулы катализатора и внутри и снаружи гранулы катализатора показала, что в условиях эксперимента процесс ОКМ протекает в кинетической области. Получено, что использование катализатора позволяет более селективно проводить окисление метана по сравнению с термодинамическими равновесными концентрациями.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bender M. An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins – C4 Hydrocarbons // ChemBioEng Reviews. – 2014. – Volume. 1. – P. 136–147.
2. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1984. – 520 с.
3. Mears D.E. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1971. – Volume 10. – Issue 4. – P. 541–547
4. Аэров М.Э., Годес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. – Л.: Химия, 1979. – 176 с.
5. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LI. – № 5. – С. 73–79.