

---

УДК 542.97

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

**<sup>1</sup>В.С. Арутюнов, <sup>1</sup>М.Ю. Синев, <sup>2</sup>Д.Ю. Залепутин**

<sup>1</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии,  
Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12.10.2007 г.

Рассматриваются особенности низших алканов (НА) как потенциального сырья для газохимии. Анализируются литературные данные по реакциям метана, этана и пропана в сверхкритических (СК) условиях. Показано, что имеются серьезные трудности как для проведения экспериментов по исследованию окислительных превращений НА при высоких температурах и давлениях (в частности, в среде СК воды), так и с точки зрения адекватного описания кинетики таких процессов. Наряду с этим проведение реакций в СК условиях может давать некоторые преимущества, связанные с особенностями изменения термодинамических свойств веществ вблизи критической точки и в сверхкритической области.

**Ключевые слова:** низшие алканы, метан, этан, пропан, конверсия, окисление, критическая точка, сверхкритическая вода.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Окислительная и паровая конверсия низших алканов (НА) лежит в основе многих современных технологических процессов переработки легких углеводородных газов в различные химические продукты. Некоторые из этих процессов эффективно протекают при повышенных давлениях, поэтому неудивительно, что быстрый прогресс в технике и практике применения сверхкритических (СК) сред для проведения различных химических процессов стимулирует большой интерес к исследованию окисления углеводородов при параметрах их состояния (температура, давление) выше критических [1, 2].

С другой стороны, растет общий интерес к изучению специфики и механизма реакций в этом необычном состоянии вещества. В основе этого интереса лежат, по крайней мере, два обстоятельства. Во-первых, при приближении к СК состоянию флюида и при переходе в него меняются не только физико-химические свойства, но и реакционная способность многих веществ. В связи с этим возникает возможность проведения необычных реакций с участием вполне обычных и доступных реагентов (вода, аммиак, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O). Кроме того, поскольку многие практические важные газофазные процессы протекают более эффективно при возрастании давления (и, соответственно, плотности реакционной среды), переход к высоким плотностям, характерным для СК флюидов, потенциально интересен и может иметь серьезные технологические перспективы.

Окисление легких углеводородов всегда было традиционным объектом исследования для газофазной кинетики, на примере которого были развиты многие

Таблица 1

Термодинамические и критические параметры C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов

Углеводород	$\Delta H_{f, 298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta H_{f, 298}^0/n^*$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$T_{kp}$ , °C	$P_{kp}$ , атм	$\rho_{kp}$ , г/см <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	-74,85	74,85	186,19	-82,1	45,8	0,162
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84,67	42,33	229,5	32,3	48,2	0,203
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-103,9	34,6	269,9	96,8	42,0	0,220
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-124,7	31,2	310,0	152,0	37,5	0,228
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-131,6	32,9	294,64	134,9	36,0	0,221

\* Число атомов углерода в молекуле алкана.

фундаментальные представления этой области науки. Для большинства этих процессов имеются богатый экспериментальный материал и надежно обоснованные представления об их механизме. Поэтому изучение традиционных для газофазной кинетики процессов окисления углеводородов при высоких плотностях среды, характерных для СК флюидов, и сравнение их закономерностей с наблюдаемыми при протекании тех же реакций в условиях «обычной» газовой фазы открывают возможность более полного понимания и описания кинетики химических превращений в СК условиях. В дальнейшем на базе такого сравнения возможна разработка новых подходов, наиболее полно учитывающих специфику СК флюидов.

Окисление НА в сверхкритических условиях интересно также тем, что сами они являются средами, в которых относительно легко достигается СК состояние (см. табл. 1). Поэтому сравнение процессов их окисления при варьировании в широких пределах температуры и давления может дать богатый материал для понимания роли перехода в сверхкритическое состояние при протекании реакций различных типов.

Хотя до сих пор опубликовано относительно небольшое число работ по окислению легких алканов в СК условиях, в основном по окислению метана в сверхкритической воде (СКВ), нам представляется своевременным именно на данном этапе обсудить первые результаты и некоторые принципиальные подходы к целям и постановке дальнейших исследований. Особое внимание следует уделить сопоставлению имеющихся данных по кинетике парциального окисления метана в кислородсодержащие соединения (оксигенаты) в СК области и вне ее (при более низких давлениях в газовой фазе). Это обусловлено сильным влиянием давления на газофазное парциальное окисление метана, наличием большого объема данных по газофазному процессу [3], а также практической значимостью этой реакции. Особый интерес представляет вопрос о роли воды, которая в СК условиях даже при умеренных температурах — ниже 600 °C — уже не может рассматриваться как инертный компонент. К сожалению, нам известны лишь единичные эксперименты по окислению метана в других, помимо воды, СК флюидах, сопоставление с которыми было бы очень интересно для понимания роли состояния среды в этих реакциях.

## НИЗШИЕ АЛКАНЫ — ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К рассматриваемой группе соединений обычно относят насыщенные углеводороды, имеющие 1—4 атома углерода в молекуле. Основанием для этого является наличие некоторых общих физико-химических и химических свойств:

1) при нормальных условиях (атмосферное давление, близкая к комнатной температуре) они являются газами; при этом только для метана критическая температура существенно ниже комнатной (около  $-82,1^{\circ}\text{C}$ ), а  $\text{C}_2\text{-C}_4$  алканы могут конденсироваться при комнатной температуре при повышении давления;

2) эти соединения обладают наиболее низким сродством к веществам других классов (отсюда их другое название — парафины), что наряду с другими факторами определяет их относительно высокую распространенность в природе — НА являются основными компонентами природного и попутного нефтяного газов;

3) из-за низкого сродства к другим веществам НА слабо растворимы во многих жидкостях, причем не только в полярных (например, в воде); их растворимость при атмосферном давлении относительно низка даже в жидких углеводородах, что определяет способность нефти к дегазации и существование попутных газов как таковых;

4) реакционная способность НА более низка по сравнению со всеми другими органическими соединениями; важно и то, что число типов реакций, в которые могут вступать эти соединения, также минимально.

Совокупность приведенных факторов приводит к тому, что, являясь весьма распространенными в природе, эти соединения до сих пор по-настоящему не вовлечены в практическое использование в качестве технологического сырья, в отличие, например, от их ближайших гомологов — углеводородов нефти, имеющих гораздо более высокую реакционную способность. Подавляющая часть добываемых алканов  $\text{C}_1\text{-C}_4$  используется в качестве топлива, а значительная доля просто безвозвратно теряется (в том числе сжигается в факелах) при добыче, транспортировке потребителям и переработке.

Причина столь неблагоприятного положения — низкая реакционная способность, особенно в сравнении с соединениями, которые можно было бы получать из низших алканов, например, в процессах их парциального окисления. Это определяет низкую селективность по целевым продуктам при степенях превращения, которые могут представлять практический интерес. В итоге максимально достижимые выходы таких продуктов, как спирты, альдегиды, органические кислоты не превышают, как правило, единиц процентов.

Тем не менее, в течение нескольких десятилетий процессы окисления низших алканов являются традиционными объектами исследования в химической кинетике. Имеется обширная литература — как по гомогенным газофазным процессам, так и по катализитическим реакциям этого класса. Написаны десятки монографий и обзорных статей, посвященных этой тематике. Не перечисляя все установленные факты и обобщения, сформулируем лишь краткое резюме, относящееся к некатализитическим реакциям окисления  $\text{C}_1\text{-C}_4$  алканов.

## **ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ**

Процессы окисления низших алканов протекают по свободно-радикальному разветвленно-цепному механизму. Они осуществляются, как правило, при высоких температурах, так как, во-первых, этого требует необходимость активировать исходные молекулы алканов, а во-вторых, к росту температуры при окислении приводит его высокая экзотермичность. В ходе процесса образуется большое число (как правило, в неравновесных концентрациях) промежуточных частиц — молекул, атомов, радикалов, принадлежащих к различным классам и обладающих

гораздо более высокой реакционной способностью по сравнению с исходными молекулами алканов. Кинетика этих процессов может быть описана в рамках сложных многостадийных схем и, с той или иной степенью точности, промоделирована с использованием современных вычислительных возможностей (как технических, так и программных); анализ возможностей и сложностей, возникающих при моделировании, см., например, в [4].

Конечными — термодинамически устойчивыми — продуктами окисления являются  $\text{CO}_2$  и вода. При этом следует иметь в виду, что из-за высоких температур процесса равновесный состав реакционной смеси должен включать, помимо продуктов глубокого окисления, и другие соединения, например,  $\text{CO}$  и молекулярный водород, количество которых определяется, в том числе, соотношением углеводород : кислород в исходной смеси. Обычно при проведении реакций парциального окисления используются смеси с большим недостатком кислорода против стехиометрического отношения даже для реакции парциального окисления. В связи с этим конечная реакционная смесь содержит, как правило, высокие концентрации как исходного алкана, так и продуктов его неполного окисления.

Анализ стадийных схем показывает, что образование тех или иных промежуточных соединений, как правило, не может быть описано единственным маршрутом, и в зависимости от условий процесса могут преобладать различные последовательности реакций, приводящих к образованию данного промежуточного соединения и его последующим превращениям. Поскольку каждая из реакционноспособных промежуточных частиц одновременно участвует в нескольких (иногда — многих) превращениях различных типов, вся кинетическая схема может рассматриваться как совокупность сложно-сопряженных реакций. Например, при окислении метана образуется метанол, который в тех же условиях также претерпевает окислительные превращения. В этих двух процессах образуются промежуточные активные частицы радикальной природы, в том числе и одинаковые (например, радикалы  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{OH}$ ), что делает процесс окисления метанола не только последовательным по отношению к окислению метана, но и сопряженным с ним по промежуточным продуктам. В этих условиях не имеет смысла говорить о том, что тот или иной промежуточный или конечный продукт образовался по той или иной брутто-реакции или исключительно из определенного исходного или промежуточного соединения. Состав реакционной смеси в любой момент времени определяется всей совокупностью протекающих последовательно-параллельных реакций всех присутствующих в реакционной зоне частиц, а скорость этих реакций — условиями, т. е. температурой и концентрациями всех участников процесса, или — тем же составом реакционной смеси.

## **ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В СК УСЛОВИЯХ**

Здесь важно сделать одно замечание. Если реакционная смесь находится при достаточно высокой температуре и относительно невысоком давлении, модель идеального газа является достаточно хорошим приближением для описания ее поведения. В частности, не возникает сомнений в применимости к элементарным реакциям основного уравнения химической кинетики — закона действующих масс — в форме, использующей объемные концентрации  $C_i$  или парциальные давления  $P_i$  участвующих в данной элементарной реакции веществ:

$$r = k_C \Pi \{C_i^{n_i}\} = k_P \Pi \{P_i^{n_i}\}, \quad (1)$$

где  $k_C$  и  $k_P$  — константы скорости реакции, выраженные в единицах концентраций и давлений, соответственно;  $n_i$  — кинетический порядок реакции по  $i$ -му реагенту, совпадающий для элементарной реакции со стехиометрическим коэффициентом.

Ситуация, однако, меняется при существенном увеличении давления (и плотности) газовой смеси. Известно, что в неидеальных условиях для описания химических равновесий в газах следует пользоваться величинами активностей (или летучестей — фугитивностей) вместо концентраций (или парциальных давлений):

$$K = \Pi \{f_i^{n_i}\} / \Pi \{f_j^{m_j}\}, \quad (2)$$

где  $K$  — константа равновесия;  $f = \gamma P$ ;  $\gamma$  — коэффициент активности (летучести) данного компонента смеси; в отличие от уравнения (1) соотношение (2) может применяться и для неэлементарных, т. е. брутто-реакций; при этом показатели степени величины  $n_i$  и  $m_j$  соответствуют стехиометрическим коэффициентам для соответствующего компонента.

Поскольку между описанием равновесий и скоростей реакций (в том числе — в рамках уравнений законов действующих масс) существует глубокая связь, высказанные выше соображения должны относиться и к описанию кинетики элементарных реакций. Известно уравнение Бренстеда — Бъеррума, используемое, в частности, для описания влияния среды при исследовании кинетики химических реакций в растворах:

$$k = k_0 \Pi \{\gamma_i^{n_i}\} / \gamma^*, \quad (3)$$

где  $\gamma^*$  — коэффициент активности активированного комплекса;  $k_0$  — константа скорости в среде, для которой коэффициенты активности исходных веществ и активированного комплекса приняты равными единице (например, для идеального газа или бесконечно разбавленного раствора).

К сожалению, определение (или оценка) величин коэффициентов активности в сложных газовых смесях может быть сопряжено с весьма существенными трудностями. Если для определения величин  $\gamma$  молекулярных соединений существует ряд экспериментальных методов и теоретических подходов, то для таких объектов, как свободные радикалы и, тем более, активированные (переходные) комплексы можно предложить лишь более или менее обоснованные методы оценки (в рамках рассмотрения уравнений состояния, например, Пенга — Робинсона или Редлиха — Квонга — Соаве). При этом обоснованность того или иного метода оценки в данном случае невозможно проверить прямым экспериментом.

Можно ожидать изменения и собственно величин кинетических параметров (энергии и энтропии активации), входящих в величину  $k_0$ . Так, при уменьшении среднего расстояния между частицами и приближении его к величинам их газокинетических радиусов относительно слабые силы межмолекулярного взаимодействия могут уже вносить существенный вклад в кинетику протекания процесса. Например, могут появляться локальные упорядоченности во взаимной ориентации молекул, а следовательно, вероятности соударений различных типов между частицами будут уже другими по сравнению с ситуацией, когда частицы случайным образом соударяются в идеальной газовой смеси. Иными словами, требуется развитие подходов для рассмотрения и описания величин предэкспонент констант скоростей (и связанных с ними понятий частотных и стерических факторов, энтропии активации, трансмиссионных коэффициентов) в плотных

средах, где силы межмолекулярного взаимодействия если и недостаточны для обеспечения ближнего порядка (как в жидкостях ниже критической температуры), но, тем не менее, могут существенно влиять на характер движения частиц. При описании последнего уже теряет определенность само понятие «соударения», являющееся одним из базовых при описании кинетики и динамики элементарных реакций в разреженных газах. В результате в условиях плотной СК среды нельзя считать обоснованным использование величин предэкспоненциальных множителей (частотных и стерических факторов), полученных для газов в состоянии, слишком к идеальности, когда единственным способом взаимодействия между частицами, не вступающими в реакцию между собой, является упругое соударение.

Кроме того, взаимное влияние реагирующих (и даже «третьих») частиц в плотной среде может приводить к образованию слабых комплексов и другим видам их модификации (например, поляризации). Иными словами, если в «обычной» газовой кинетике рассматриваются (за исключением специальных случаев) реакции частиц в основном энергетическом состоянии, то в условиях плотной СК среды следует учитывать ее возможное влияние и на энергетическое состояние реагентов. В результате нельзя исключать и изменения величин энергетических барьеров реакции.

Таким образом, при исследовании и описании кинетики превращений в СК условиях следует проявлять большую осмотрительность в использовании зависимостей и параметров, полученных в «идеально-газовых» условиях. Анализ показывает (см. [4]), что даже в этом относительно простом случае существует большое количество препятствий (как экспериментального, так и «описательного» характера) для адекватного раскрытия механизма и построения кинетической модели сложного процесса. Тем более это касается СК условий: как будет показано ниже, даже получение согласующихся между собой экспериментальных данных для них на данном этапе является сложной задачей. Адекватное описание реагирующих смесей также требует скрупулезности и выверенных подходов.

## **ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

В последнее время активно изучается окисление метана в воде при сверхкритических параметрах состояния, что обычно соответствует давлениям выше 250 атм и температурам выше 400 °С. Свойства воды вблизи критической точки сильно отличаются от ее свойств при обычных условиях. Существенно снижаются ее диэлектрическая постоянная, прочность и число образуемых молекулами воды водородных связей. Многие вещества (как газообразные, так и находящиеся при данных условиях в конденсированном состоянии) становятся полностью растворимыми в сверхкритической воде, что позволяет проводить процесс при значительно более высоких концентрациях реагентов и без осложнений, вызываемых межфазным переносом. Поскольку многие свойства СКВ (вязкость, диэлектрическая постоянная и др.) в СК состоянии и вблизи точки перехода в него при изменении внешних параметров меняются значительно сильнее по сравнению с водой в обычном состоянии, изменением давления и температуры можно в широких пределах варьировать параметры реакционной среды и управлять протеканием реакции. В частности, показано, что селективность образования продуктов парциального окисления некоторых углеводородов растет с увеличением давления, т. е. плотности СКВ [5]. Дополнительным преимуществом окисления углеводородов в СКВ является возможность более легко снимать избыточное тепло реакции.

Благодаря высокой реакционной способности вода в СК условиях может выполнять одновременно функции и окислителя, и катализатора. Экспериментально показано, что даже в газофазных условиях при низких температурах вода, благодаря своей способности образовывать водородные связи, может выступать как молекулярный катализатор, повышая скорость реакции гидроксильных радикалов с ацетальдегидом [6]. Тем более можно ожидать подобных эффектов в СКВ.

Еще одной особенностью процесса в СКВ является высокая вероятность образования монооксида углерода. Это в свою очередь делает возможным протекание последующей реакции водяного газа



В результате в системе появляется молекулярный водород, и даже без дополнительного его введения могут интенсивно протекать процессы гидрирования.

Можно полагать, что окислительные процессы в гомогенных условиях СКВ, по крайней мере, в области достаточно высоких температур протекают в значительной степени аналогично свободно-радикальным процессам газофазного окисления в той же температурной области [2], что существенно облегчает кинетический анализ этих процессов. Тем не менее, до сих пор не было сообщений о прямом наблюдении радикалов в этих условиях, хотя методами ИК-, Фурье- и КР-спектроскопии, а также эмиссионной спектроскопии в диффузионных пластинах при высоких давлениях [2] удалось зафиксировать промежуточные молекулярные продукты.

В отсутствии кислорода при 450 °C метан достаточно стабилен в СКВ. Термодеструкция метана в СКВ исследовалась в [7] при 600 °C, 600 бар и отношении вода/метан 10 : 1. В этих условиях за 60 минут степень превращения метана составила 2,54 %, а за 120 минут — 3,50 %. Основными продуктами реакции были CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Наблюдалось также образование этилена, т. е. процесс идет по двум основным каналам: пиролиз (дегидрирование с конденсацией) с образованием этилена и гидролиз (по типу паровой конверсии) с образованием CO<sub>2</sub>.

В присутствии кислорода при температурах выше 450 °C и достаточно высоком отношении O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в СКВ протекает глубокое окисление метана с образованием преимущественно CO и CO<sub>2</sub> [8] и даже наблюдается воспламенение метана (табл. 2) [7], хотя в газофазных условиях, по данным [9], присутствие более 30 % паров воды предотвращает воспламенение метано-воздушной смеси любого состава.

При анализе окисления метана в СКВ целесообразно раздельно рассмотреть процесс глубокого окисления при высоком отношении O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> и, соответственно, высокой конверсии метана, когда основными углеродсодержащими продуктами являются оксиды углерода CO и CO<sub>2</sub>, и неполное, парциальное окисление при O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> < 0,1, при котором наблюдается значительный выход метанола и других оксигенатов. Как и при газофазном окислении, здесь можно ожидать значительных различий в закономерностях протекания процесса.

Таблица 2

**Температура самовоспламенения  
при инъекции кислорода в СК смесь  
метана с водой при различных давлениях  
и долях метана в смеси [7]**

Доля CH <sub>4</sub> = 0,3		P = 600 atm	
P, atm	T, °C	Доля CH <sub>4</sub>	T, °C
300	425	0,1	500
600	410	0,2	445
1000	390	0,3	410

## ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СКВ

Уже первые работы по окислению метана в СКВ выявили серьезные расхождения между полученными результатами. Одна из первых работ [10], где окисление метана в СКВ рассматривалось как продолжение изучения окисления ряда органических соединений, была выполнена в изотермических струевых условиях при температурах  $560 \div 650$  °С, давлении 245,8 бар, низкой концентрации метана в условиях реакции  $0,0011 \div 0,0043$  моль/л, высоком отношении  $O_2/CH_4 = 0,62 \div 3,3$  и степени превращения метана от 20 до 63 %. Время реакции составляло от 6 до 15 с. Полученный на основании экспериментальных данных порядок брутто-реакции по метану был близок к 1, а по кислороду — 2/3 (табл. 3). Энергия активации составляла  $\sim 180$  кДж/моль. Основным продуктом был  $CO_2$ , селективность образования которого составляла от 66 до 95 %. Выход  $CO$ , также наблюдавшегося в продуктах, падал при повышении температуры и степени превращения метана, что указывало на то, что этот продукт является промежуточным. Зафиксировано образование следовых количеств водорода. Заметных количеств метанола или формальдегида в этих условиях обнаружено не было. Не выявлено и каких-либо заметных расхождений с газофазным окислением метана. Попытка моделирования на базе кинетической модели газофазного горения дала разумное качественное соответствие, хотя рассчитанные степени превращения метана были значительно ниже, а энергия активации — выше, чем экспериментальные.

Таблица 3

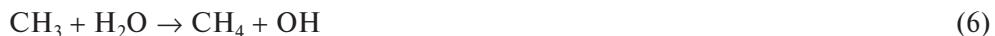
Условия экспериментов и основные результаты, полученные при окислении метана в сверхкритической воде

P, атм	T, К	$(O_2/CH_4)_0$	Концентрация $CH_4$ , моль/л	Порядок по $CH_4$	Порядок по $O_2$	E, ккал/моль	Условия	Литература
246	$560 \div 650$	$0,62 \div 3,3$	$0,0011 \div 0,0043$	0,99	0,66	42,8	струя	[10]
265 $\div$ 276	$391 \div 442$	$1,0 \div 2,2$	$0,11 \div 0,19$	1,84	-0,06	60	статика	[11]
134 $\div$ 144	$391 \div 419$	$0,2 \div 2,8$	$0,11 \div 0,19$	1,80	0,15	115	статика	[11]
250	$525 \div 585$	$4,5 \div 19,0$	$0,00039 \div 0,00124$	—	—	44	струя	[12]
114	450	8,7	0,627	—	—	—	статика; кат.*; без СКВ	[13]
439	450	8,7	0,627	—	—	—	статика; кат.*	[13]
330	450	$0,07 \div 0,73$	$0,094 \div 0,171$	—	<0	—	статика; кат.*	[13]
$300 \div 1000$	$382 \div 440$	$0,025 \div 0,33$	$\sim(1 \div 6)$	—	—	$32 \div 34$	статика	[7]
$230 \div 430$	$382 \div 481$	$0,04 \div 0,1$	—	—	—	—	статика	[15]
250	$400 \div 450$	$0,03 \div 0,05$	$0,185 \div 0,387$	1,3	0,3	96	струя	[8]
$200 \div 350$	400	0,03	0,3	—	—	—	струя	[5]

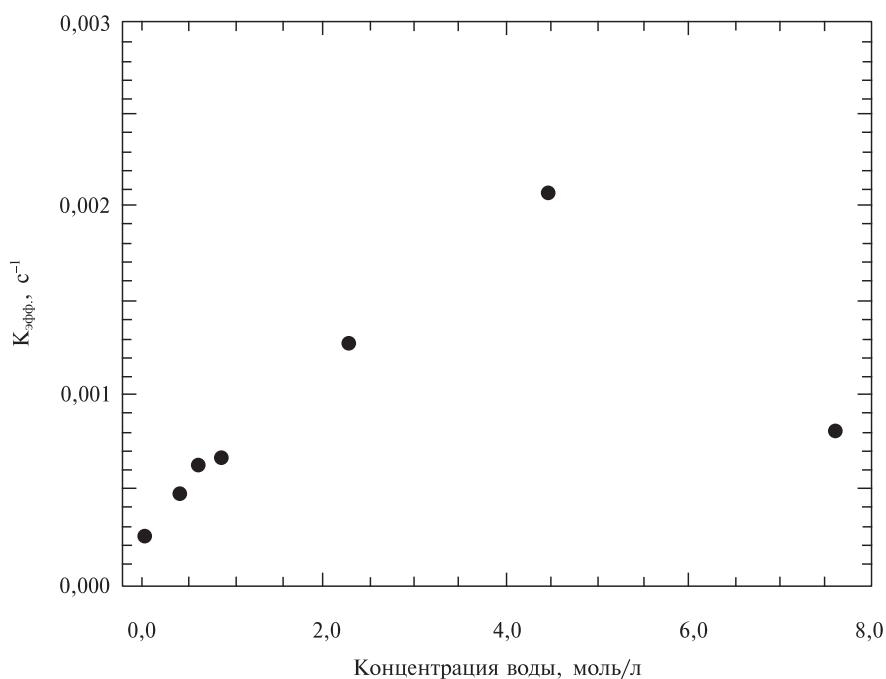
\* В присутствии катализатора.

В работе [11] исследования были проведены при более низких температурах ( $390 \div 440^\circ\text{C}$ ), но в более широком интервале давлений от 35 до 270 бар (перекрывающем переход в СК состояние), значительно более высокой концентрации метана  $0,11 \div 0,19$  моль/л, в статическом реакторе с характерным временем превращения в десятки минут. Даже учитывая существенные различия в условиях эксперимента, расхождения с результатами [10] следует признать значительными. Статистическая обработка экспериментальных данных дала практически второй порядок реакции по метану и нулевой по кислороду при значительно более высокой (и менее правдоподобной, особенно при 135 бар) энергии активации по сравнению с полученной в [10]. Объяснение этих различий большой разницей в начальной концентрации метана и температуре неубедительно.

Наиболее интересным и неожиданным результатом [11] является обнаруженное экспериментально уменьшение скорости превращения метана при повышении давления от 135 бар до 270 бар или увеличении концентрации воды выше 5 моль/л. Это приводит к появлению максимума на зависимости скорости превращения от концентрации воды при постоянной концентрации метана (рис. 1). Интересно, что газофазная модель процесса дает в несколько раз более высокую скорость превращения метана, хотя и подтверждает ее экстремальную зависимость от концентрации воды. В качестве объяснения такой зависимости указывается на большую роль реакций



в механизме процесса.

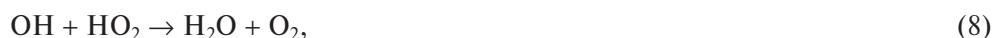


**Рис. 1.** Экспериментальная зависимость эффективной константы скорости превращения метана в СКВ от концентрации воды;  $410 \div 413^\circ\text{C}$ ,  $[\text{CH}_4]_0 = 0,1 \div 0,15$  моль/л,  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1,6 \div 2,0$  [11]

В [12] было высказано предположение, что основная причина расхождений результатов работ [10] и [11] связана с тем, что при относительно низких,  $\sim 400$  °C, температурах работы [11] (табл. 3) флюидная фаза не может рассматриваться как «идеальный газ» и, соответственно, описываться в рамках кинетических представлений, полученных для идеального газа. Условия работы [10] и, прежде всего, более высокие температуры ( $\sim 600$  °C) значительно лучше соответствуют условиям «идеального газа». В связи с этим в [12] были проведены эксперименты по окислению метана в условиях, близких к условиям работы [10]. Данные получены в струевых изотермических и изобарических условиях при температурах  $525 \pm 587$  °C, давлении 250 атм, времени пребывания в реакторе от 3,2 до 7,6 с и значительном избытке кислорода (табл. 3). Начальная концентрация метана составляла от 0,39 до 1,24 ммоль/л. При низкой — менее 10 % — конверсии метана основным углеродсодержащим продуктом был CO, но при более высокой конверсии уже преобладал CO<sub>2</sub>.

Экспериментально полученная энергия активации  $E = 184 \pm 25$  кДж/моль практически совпадает с полученной в [10] и, в пределах ошибки, с рассчитанной из кинетической модели. Как и в [11], использованная авторами газофазная модель показала несколько более высокую скорость превращения по сравнению с полученной экспериментально, хотя условия этой работы более соответствовали приближению «идеального газа», чем низкие температуры и высокие плотности работы [11], и поэтому при моделировании с большим основанием можно было принять коэффициенты летучести равными единице. Отсутствие удобных и надежных методов оценки коэффициентов летучести для радикалов существенно ограничивает возможность применения газофазных моделей для «неидеальных» условий.

В отличие от [11], использованная в данной работе модель не предсказывает экспериментально обнаруженное (рис. 1) падение эффективной константы скорости превращения метана с ростом плотности воды, поэтому наличие этого эффекта, базирующегося только на одной экспериментальной точке, необходимо исследовать более тщательно. Достоинством подхода авторов данной работы к моделированию является то, что они используют параметры непосредственно из кинетических баз данных без их корректировки для «лучшего» соответствия экспериментальным результатам. На основе анализа чувствительности выявлены четыре реакции, наиболее сильно влияющие на скорость превращения метана:



Эти реакции контролируют кинетику образования и превращения радикалов OH, являющихся основным окисляющим агентом при окислении метана, и соотношение концентраций радикалов OH и HO<sub>2</sub>, от которого сильно зависит суммарная скорость процесса.

В [13] было проведено экспериментальное сравнение глубокого окисления метана в статическом реакторе в газовой фазе при O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 8,7 и  $\sim 40$ -кратном

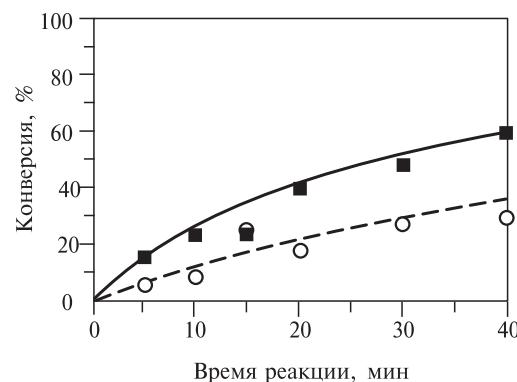
разбавлении азотом при 114 бар и в СКВ при давлении 439 бар. Температура — 450 °С. Несмотря на более низкое давление, конверсия метана в газовой фазе на всех временах реакции была примерно в два раза выше, чем в СКВ (рис. 2). На основании этого был сделан вывод, что присутствие сверхкритической воды ингибитирует окисление метана.

В [14] при температуре 540 °С, давлении 273 атм и времени пребывания около 1 с в изотермическом и изобарическом струевом реакторе отмечено ускоряющее влияние метанола на конверсию метана при их совместном окислении в сверхкритической воде. Однако в отличие от газофазных реакций, в которых промотирующее влияние метанола и других оксигенаторов на окисление метана заметно уже при незначительных концентрациях промотора, при окислении метана в СКВ заметный эффект достигается при концентрации метанола, сопоставимой с концентрацией самого метана.

### ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ОКСИГЕНАТАХ В СК УСЛОВИЯХ

Парциальное окисление метана в метanol в условиях СКВ исследовалось в работах [5, 7, 8, 13, 15] (табл. 4). Как и в газофазном окислении, существенные выходы метанола наблюдаются только при значительном избытке метана.

Одна из первых работ, где наряду с глубоким окислением исследовали парциальное окисление метана в метанол (при  $O_2/CH_4 = 0,07 \div 0,73$ ) в СКВ условиях, была проведена в статическом реакторе при 450 °С и 330 бар в присутствии катализатора  $Cr_2O_3$  [13]. Отмечено, что хотя вода в сверхкритическом состоянии ингибитирует каталитическое окисление метана на  $Cr_2O_3$  (рис. 2), она почти на порядок увеличивает селективность образования метанола и его выход по сравнению с газофазной реакцией в этих же условиях. Порядок реакции по кислороду был низким и отрицательным, т. е. увеличение концентрации кислорода при-



**Рис. 2.** Сравнение конверсии метана в газовой фазе при 114 бар (■) и в СКВ (○) при 439 бар и 450 °С [13]

Таблица 4

**Условия экспериментов и основные продукты окисления метана в метанол в сверхкритической воде**

P, атм	T, °C	$(O_2/CH_4)_0$	Основные продукты	Литература
330	450	0,07÷8,7	$CO_2, CH_3OH$	[13]
300÷1000	382÷440	0,025÷0,33	$CO, CO_2, H_2, CH_3OH$	[7]
230÷430	382÷481	0,04÷0,1	$CO, CO_2, CH_3OH, CH_2O$	[15]
250	400÷450	0,03÷0,05	$CO, CO_2, CH_3OH, H_2$	[8]
200÷350	400	0,03	$CO, CH_3OH, CH_2O$	[5]

водило к некоторому уменьшению скорости реакции. Среди продуктов реакции отмечены лишь  $\text{CO}_2$  и метанол. Отсутствие CO объясняется существенным вкладом реакции водяного газа (4), а об образовании формальдегида не упоминается.

Вопрос об образовании заметных количеств формальдегида является одним из основных противоречий в имеющихся работах. По данным работы [7], при окислении метана в сверхкритической воде (70 %  $\text{H}_2\text{O}$  и 30 %  $\text{CH}_4$ ) при значительном избытке метана по отношению к кислороду ( $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,025 \div 0,33$ ), давлениях от 300 до 1000 бар и температурах 380  $\div$  440 °C основными продуктами реакции являются CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а выход формальдегида незначителен. С другой стороны, в работе [5] при парциальном окислении метана в струевых условиях при очень близких параметрах ( $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,03$  и температуре 400 °C) помимо CO и метанола во всех экспериментах было зафиксировано образование формальдегида. В небольших количествах получали также  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Образование формальдегида наблюдали также в статических условиях в работе [15] при температурах 382  $\div$  481 °C и давлениях 230  $\div$  430 бар, но не зарегистрировали в [8] при ламинарном изотермическом потоке в струевом реакторе при 250 бар в диапазоне температур 400  $\div$  450 °C. Наблюдавшееся в [8] образование  $\text{H}_2$  и значительной части  $\text{CO}_2$  приписывается реакции водяного газа (4), хотя с другой стороны, по данным этой работы, селективность образования CO быстро растет, а селективность образования  $\text{CO}_2$  убывает с ростом конверсии кислорода.

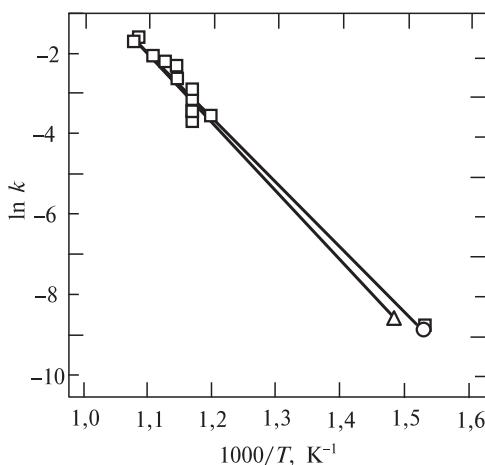
Из экспериментальных данных работы [8] следует, что при парциальном окислении метана в метанол в СКВ на окисление одной молекулы метана во все продукты расходуется примерно одна молекула кислорода, т. е. мольное соотношение реагирующих метана и кислорода в этих условиях, как и при газофазном окислении, близко к единице.

Как и в газофазных условиях, при значительном избытке метана порядок реакции по метану близок к единице, а по кислороду близок к нулю. В [8] он был равен  $\sim 0,3$ , а в [13], как уже отмечалось, даже отрицательным. Это коррелирует с результатами, полученными в газофазных условиях, где отмечено ингибирующее влияние кислорода на скорость окисления [3]. Значения энергии активации, полученные в [7] на основании анализа собственных данных и результатов других работ, лежат в диапазоне 32  $\div$  34 ккал/моль (рис. 3), что примерно на 10 ккал/моль ниже энергии активации газофазной реакции. Полученное в [8] в очень узком температурном интервале ( $\sim 25$  °C) значение энергии активации 96 ккал/моль слишком велико и вряд ли соответствует действительности.

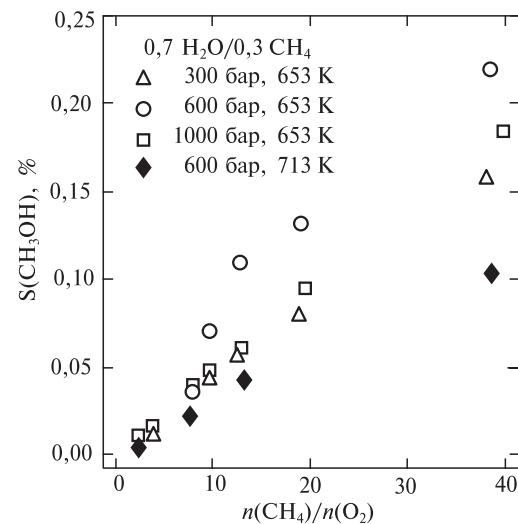
При температуре окисления 425 °C и концентрации кислорода 5 % его полная конверсия достигается примерно за 10 с. В [5] при практически аналогичных условиях отмечено близкое время полного превращения кислорода, составляющее  $\sim 60$  с.

Невысокий выход метанола и формальдегида объясняют, прежде всего, их быстрым распадом в ходе реакции окисления (по данным [7], селективность образования метанола не превышает 22 %, см. рис. 4). Одновременно, однако, отмечается достаточно высокая стабильность метанола в СКВ в отсутствии кислорода.

Увеличение плотности сверхкритической воды сдвигает распределение продуктов конверсии метана в сторону большего выхода продуктов неполного окисления, в т.ч. формальдегида [5]. Как и в газофазной реакции, селективность образования метанола растет при снижении начальной концентрации кислорода (рис. 4) или степени его превращения. При этом наблюдаемая в СК условиях селективность не превышает полученную в газофазных условиях. Невысокая селективность об-



**Рис. 3.** Зависимость скорости реакции окисления метана в сверхкритической воде от температуры по данным ряда работ [7]



**Рис. 4.** Зависимость селективности образования метанола от соотношения метан/кислород при окислении метана в СКВ (70%  $\text{H}_2\text{O}$  — 30%  $\text{CH}_4$ ) [7]

разования метанола и, соответственно, его выход были отмечены практически во всех работах. Наиболее высокое значение селективности 75 % при очень низкой, всего 0,3÷0,6 %, конверсии кислорода было получено в [15]. Самый высокий выход метанола в 4 % при селективности ~ 40 % и конверсии метана ~ 10 % получен в статическом реакторе в [13]. При этом максимальный выход метанола наблюдался на наиболее коротких временах, менее 5 минут. В [8] наблюдали более низкий, менее 1 %, выход метанола. При степени превращения 1÷3 % селективность образования метанола была ~ 35 %.

Согласно [7], давление в целом повышает селективность образования метанола, хотя эта зависимость немонотонная. Так, рост давления с 300 до 600 бар приводит к повышению селективности образования метанола с ~15,8 % до ~21,5 %, но дальнейшее увеличение давления до 1000 бар снижает селективность до ~18,5 % (рис. 4). Возможной причиной, по мнению авторов этой работы, могло быть возникновение условий для воспламенения метана, наблюдавшегося ими в СКВ. В то же время по данным [5], хотя рост давления заметно увеличивал выход всех основных продуктов, с его повышением возрастала селективность образования только формальдегида, в то время как селективности образования метанола и  $\text{CO}_2$  практически не менялись, а селективность образования CO с ростом давления даже немного уменьшалась. Более явно на селективность влияет температура — селективность падает в два раза при ее повышении всего на 60 °C (рис. 4).

Определенное противоречие наблюдается также по поводу соотношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , которое в [5] при более низких давлениях превышает 10 и немножко снижается при более высоких давлениях, что в целом соответствует результатам работ по окислению в газофазных условиях. Напротив, в [7] соотношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в большинстве случаев значительно ниже единицы и становится лишь немного выше единицы при наиболее низком отношении  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,025$  и температуре не выше 380 °C.

Было сделано несколько попыток повысить выход метанола при окислении метана в сверхкритической воде за счет введения в систему гетерогенных катализаторов. Как уже отмечено выше, в [13] окисление метана в СКВ проводили в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который является не очень удачным катализатором при окислении в СКВ, поскольку он нестабилен в этих условиях (хром вымывается из катализатора [2]). Были попытки повысить выход метанола при окислении метана в сверхкритической воде за счет введения в систему других гетерогенных катализаторов (платины, хлорида и ацетата кобальта), которые также не дали существенного эффекта [7].

Большой интерес для понимания роли среды при окислении метана в СК условиях, как уже отмечалось, имело бы сравнение окисления в СКВ и других средах, в т. ч. самом метане. Помимо описанных выше сравнительных данных работы [11] по окислению метана в СКВ и азоте, сюда можно отнести известные данные по газофазному окислению низших алканов при достаточно высоком давлении (для метана — до 250 атм) [3, 16]. Однако в большинстве этих работ, даже при формальном превышении критических значений параметров состояния, плотность метана низка. С этой точки зрения интересна работа [17] по парциальному окислению при очень высоких давлениях — 1700 и 3400 атм — смеси 92 %  $\text{CH}_4$  и 8 %  $\text{O}_2$  (плотность метана достигает при этом 80 моль/л) в статическом реакторе при  $270 \div 480^\circ\text{C}$  и временах реакции от 0 до 60 мин. Хотя формально в этой работе, как можно оценить из представленных данных, достигнут один из наиболее высоких выходов метанола — до 4 % при конверсии метана ~8 %, он вполне сопоставим с результатами, достигнутыми при давлениях в десятки раз ниже. Более того, при давлении 3400 атм выход при той же температуре и времени реакции был в 2,5 раза ниже (~1,6 %), чем полученный при давлении 1700 атм. Состав продуктов также вполне обычен: вода, метанол, формальдегид,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Также в смеси обнаружены ацетон и (в ряде опытов) этанол и муравьиная кислота.

В целом можно отметить, что при окислении метана при высоких давлениях, в том числе в СКВ, пока не удалось получить выход целевых продуктов, превышающий достигнутый в «традиционном» газофазном окислении. В некоторых работах делается вывод о том, что результаты, полученные в сверхкритических условиях, удовлетворительно описываются кинетическими моделями, разработанными для условий газофазного окисления [14, 18], что позволяет предполагать отсутствие принципиальных различий в механизме этих процессов. Анализ чувствительности при моделировании указывает на значительную роль реакций с участием таких частиц, как  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{OH}$ , что представляется естественным при проведении процесса в СКВ. Согласно результатам моделирования, как и при газофазном окислении, ключевым интермедиатом, определяющим выход продуктов парциального окисления метана в СКВ, является радикал  $\text{CH}_3\text{O}_2$  [5].

## ОКИСЛЕНИЕ В СКВ ЛЕГКИХ ГОМОЛОГОВ МЕТАНА

В работе [7] наряду с превращениями метана исследовались реакции этана в сверхкритической воде. При давлении 700 бар и температуре 500 и  $550^\circ\text{C}$  даже в течение часа образование продуктов не зафиксировано. Превращение становится заметным при  $600^\circ\text{C}$ , когда появляются газообразные продукты  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , то есть, как и в случае метана, превращение этана в СКВ происходит по двум параллельным каналам: крекинг и гидролиз. Выход  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  невелик, а основным газообразным продуктом является метан. Образуется также некоторое

Таблица 5

**Температура самовоспламенения при инжекции кислорода в СК смесь этана с водой  
при различном содержании этана в смеси при 730 атм [7]**

Доля C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> в смеси	0,05	0,10	0,15	0,20
Температура, °C	450	380	360	350

количество конденсата, маслянистых продуктов и сажи. Сравнение при одной и той же температуре 600 °C с реакцией в азоте показало, что при 700 бар процесс в СКВ происходит примерно с такой же скоростью, как в азоте при давлении 1 бар, и в 3,5 раза медленнее, чем в азоте при давлении 700 бар [7].

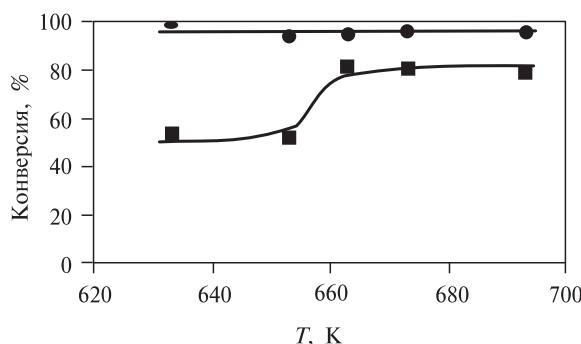
Так же, как и при окислении метана, были обнаружены пределы воспламенения этана в СКВ (табл. 5), причем область беспламенного окисления в водно-этановой системе заметно уже, чем в водно-метановой (табл. 2). При тех же условиях выход сажи при окислении в азоте более чем на порядок превышает выход сажи в СКВ.

В условиях воспламенения при 400 °C лишь незначительная часть конвертированного этана — менее 3 % — превращается в оксигенаты. Остальные 97 % превращаются в газообразные продукты H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Вне области воспламенения выход конденсата возрастает, причем более значительно, чем при окислении метана. При большом избытке этана по отношению к кислороду до 70 % конвертированного этана превращалось в ценные продукты окисления (спирты и др.). В основном это C<sub>2</sub>-продукты, что также коррелирует с увеличением их выхода при повышении давления в газофазном окислении этана. Из C<sub>1</sub>-продуктов только метanol наблюдался в значительных количествах. Среди не содержащих кислород продуктов доминирует метан. Были обнаружены очень небольшие количества этилена и только в условиях пламенного окисления. Основными газообразными продуктами окисления этана, как и метана, были CO и CO<sub>2</sub>.

Достаточно подробное исследование парциального окисления пропана в оксигенаты в СКВ и при переходе в сверхкритическую область как в статических, так и в струевых условиях проведено в [19]. Помимо гомогенных экспериментов было проведено исследование процесса в присутствии ряда оксидных катализаторов (Carulite 300 и нанесенные на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>). Длительность экспериментов в статических условиях была до 6 часов при температурах 400÷500 °C, давлениях до 245 атм и составе исходной смеси пропан : воздух : вода = 1 : 2,5 : 250. Эксперименты в струевых условиях проводили при температурах 360÷420 °C, давлениях 167÷280 атм и временах пребывания в реакторе от 0,4 до 7,5 с. Мольное соотношение реагентов покрывало диапазон пропан : воздух : вода = 1 : 2÷25 : 100÷1000. Предварительно была показана стабильность пропана в этих условиях в отсутствии кислорода.

В статических условиях в конденсате были обнаружены различные оксигенаты: метанол, этанол, ацетальдегид, уксусная кислота, *n*-пропанол, изо-пропанол, пропионовый альдегид, ацетон, акролеин, пропионовая и акриловая кислоты. В газовой фазе обнаружены метан, этан и этилен. Конверсия пропана составляла от 15 до 61 % при общей селективности до 15 % по жидким оксигенатам и ~10 % — по углеводородам C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

В струевых условиях конверсию пропана изменяли в пределах от 30 до 100 % за счет варьирования времени пребывания в реакторе и концентрации кислорода. Во всех случаях основным компонентом конденсата был метанол (как и при



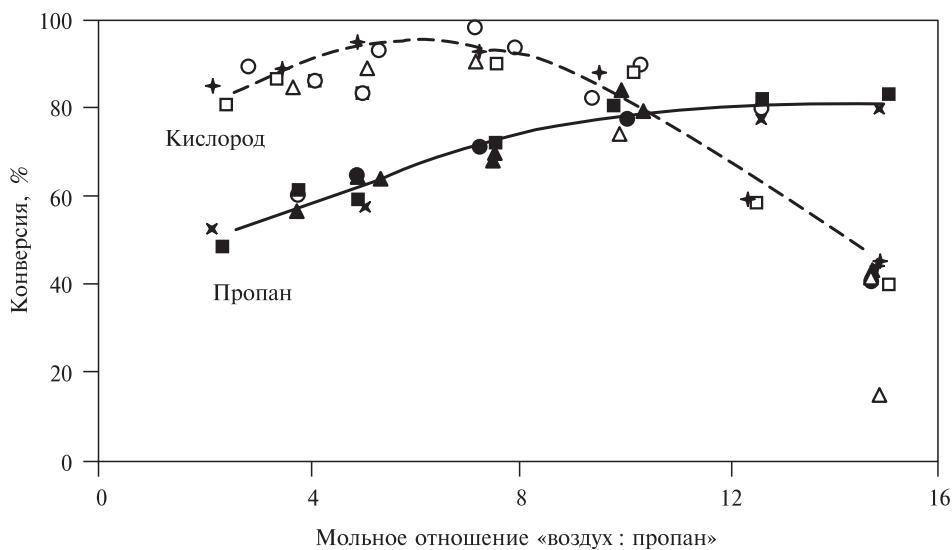
**Рис. 5.** Зависимость конверсии пропана (■) и кислорода (●) от температуры в опытах без катализатора; 240 атм, пропан : воздух : вода = 1 : 0,5 : 250 [19]

газофазном окислении), который образовывался с селективностью до 12 %. Помимо него образуются ацетон и уксусная кислота и в меньших количествах — этиanol, ацетальдегид, пропионовый альдегид и пропионовая кислота, а также оксиды углерода. Полная селективность по оксигенатам достигала ~15 %, а распределение по продуктам соответствовало статическим экспериментам.

Изменение давления от 160 до 280 атм, которому в исследованном диапазоне температур соответствует изменение плотности от 0,07 до 0,27 г/см<sup>3</sup>, перекрывает переход в СК условия и показывает некоторый, хотя и незначительный, скачкообразный рост конверсии пропана ~200 атм, что близко к критическому давлению воды. При дальнейшем повышении давления при постоянной температуре и времени реакции конверсия остается постоянной. Зависимость конверсии от температуры (рис. 5) показывает резкое, на десятки процентов, скачкообразное увеличение конверсии пропана примерно в районе перехода критической точки воды по температуре. При практически полной конверсии кислорода во всем температурном диапазоне рост конверсии пропана при переходе через критическую точку вряд ли может быть объяснен только более высокой степенью гомогенизации реакционной смеси, как это сделано в [19]. Скорее можно предположить, что при температурах ниже критической точки часть кислорода конвертируется в некоторые промежуточные соединения, приводящие при переходе через критическую точку к росту конверсии пропана.

Увеличение отношения вода : пропан с 250 до 1000 приводит к линейному снижению конверсии пропана и селективности образования метанола, т. е., как и при парциальном окислении метана, вода в СК состоянии снижает скорость процесса окисления. Повышение отношения воздуха к пропану (рис. 6) приводит к монотонному повышению конверсии пропана; конверсия кислорода проходит через максимум при соотношении воздух : пропан = 5. Именно при этом соотношении (одна молекула кислорода на одну молекулу углеводорода) достигается максимальная селективность по метанолу, метану и некоторым другим органическим соединениям. Экспериментальные результаты в присутствии и отсутствии катализаторов показали полную идентичность (рис. 6).

Из других имеющихся работ по парциальному окислению в СК условиях гомологов метана можно отметить довольно подробный сравнительный обзор по окислению изо-бутана в жидкой фазе и СК условиях [20]. Однако процесс окисления бутанов настолько сложен, что на данном этапе первоначального анализа основных закономерностей парциального окисления легких алканов вряд ли целесообразно привлекать этот материал.



**Рис. 6.** Зависимость конверсии пропана и кислорода от соотношения воздух/пропан без катализатора и в присутствии катализатора; 400 °C, 240 атм, время контакта 0,4 с: конверсия пропана: (x) — без катализатора; (●) — MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (▲) — Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (◆) — MnO<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (■) — MnO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; конверсия кислорода: (+) — без катализатора; (○) — MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (Δ) — Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (◊) — MnO<sub>2</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (□) — MnO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19]

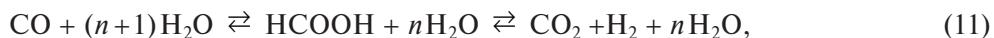
## СТАБИЛЬНОСТЬ ПРОДУКТОВ

Подробный обзор по окислительной конверсии в СК условиях и в СКВ метанола, оксида углерода и других основных продуктов превращения алканов не входит в задачи данной работы, хотя такие сведения имеются в литературе (см., например, [1, 2]). Известно, что метанол и другие оксигенаты окисляются в этих условиях значительно быстрее, чем исходные алканы, поэтому в процессе окисления они накапливаются в относительно небольших количествах только как промежуточные продукты. Однако стоит коротко упомянуть о стабильности основных продуктов в бескислородных условиях уже завершенной реакции. В [7] изучали пиролиз метанола в СК условиях. При давлении 600 бар в СКВ рост температуры с 400 до 500 °C приводил к росту конверсии метанола за 1 час с 3,8 до 20,6 %. Продуктами были метан и, в меньшей концентрации, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. В то же время, при том же давлении 600 бар и температуре 400 °C в азоте конверсия за 1 час была значительно выше, чем в воде, и достигала 34,4 %, а в продуктах в небольших количествах были обнаружены диметиловый эфир, формальдегид и метилформиат. Высокая стабильность метанола в СКВ при 450 °C и 250 бар отмечена также в [8], где при этих условиях и временах реакции в десятки секунд не было зарегистрировано никаких продуктов его превращения.

Формальдегид нестабилен в СКВ, причем скорость его распада сильно зависит от температуры. При температурах выше критической формальдегид полностью реагирует с образованием метанола, муравьиной кислоты, оксида и диоксида углерода. При низких температурах основным продуктом превращения является метанол, а при высоких — CO. При 300 атм, 300–500 °C и времени пребывания 2 минуты наблюдалась почти полная конверсия формальдегида. Возможно, быстрое превращение является основной причиной его отсутствия в продуктах реакции в

ряде работ. Реакция Канниццаро с образованием метанола и CO<sub>x</sub> (продукты распада муравьиной кислоты) дает возможность очистки разбавленных формальдегидных водных стоков с получением легко отделяемого метанола [21].

Поскольку в [7] сделан вывод, что основная часть CO<sub>2</sub> при парциальном окислении метана в СКВ при температурах ниже 400 °C образуется в реакции водяного газа (4), а не непосредственно при окислении, было проведено определение константы равновесия этой реакции, значение которой между 500 и 600 °C проходит через единицу. Сделано предположение, что приближение к равновесию в реакции (4) при высокой плотности воды происходит через промежуточное образование муравьиной кислоты:



где *n* показывает гидратационное число полярной молекулы формальдегида. Данное предположение подтверждается результатами исследования превращений муравьиной кислоты в СКВ.

Муравьиная кислота быстро реагирует в СКВ по двум параллельным каналам. При температурах ниже 300 °C основным каналом является дегидратация с образованием CO и воды. При температурах выше 380 °C основными продуктами становятся CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, но образуются также небольшие количества CO и, возможно, H<sub>2</sub>O в результате параллельной дегидратации. Процесс хорошо описывается кинетикой первого порядка, имеются кинетические параметры для различных температур и давлений. По-видимому, вода катализирует распад муравьиной кислоты, поскольку скорость распада в СКВ выше, чем в газовой фазе [2, 21].

Резюмируя рассмотренные работы, можно отметить, что в целом превращение метана в СК условиях изучалось в большем числе работ, чем его гомологов. Работы, результаты которых можно сопоставлять, единичны, а противоречия в экспериментальных данных по превращению метана, полученные разными авторами, весьма существенны и превышают то, что можно было бы объяснить различием в параметрах процесса. По этой причине пока еще рано судить о применимости тех или иных подходов к описанию кинетики окислительной конверсии метана в СК условиях, тем более — конкретных моделей. Более актуальным на данном этапе представляется выяснение причин возможных различий в результатах разных авторов и разработка подходов к получению непротиворечивых экспериментальных данных. В связи с этим далее рассматриваются некоторые экспериментальные аспекты изучения окислительных превращений низших углеводородов в СК условиях.

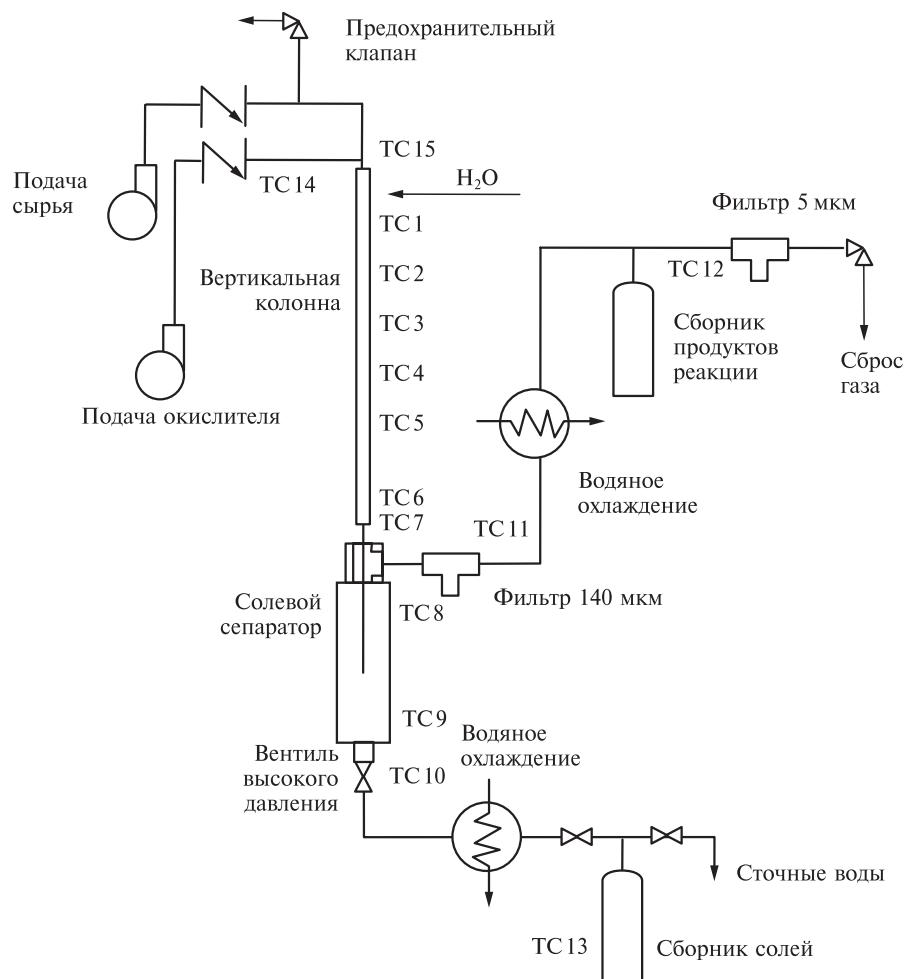
## АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В СКВ

Проведение реакций в сверхкритической воде (выше критической точки воды — 374 °C, 221 атм) дает ряд преимуществ. Органические соединения, окислитель и вода сосуществуют в одной фазе, тогда как при нормальных условиях они не смешиваются. Поскольку СКВ, как и любой СК флюид, физически является газом (преобладание кинетической энергии над энергией межмолекулярного взаимодействия), с ним в любом соотношении смешиваются другие газы, в том числе N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, которые крайне незначительно растворимы в жидкой воде даже при высоких давлениях. Аналогично ведут себя и углеводороды. Наоборот, растворимость одних неорганических соединений в СКВ падает до ничтожных величин, в случае других — становится весьма чувствительной к параметрам состояния (температура, давление). Это позволяет вести синтез их дисперсных форм с ис-

пользованием СКВ в качестве растворителя. Во всех случаях, однако, приходится сталкиваться с необходимостью тщательного подбора материалов экспериментальных установок и проработки их конструкций ввиду высокой химической, в т.ч. коррозионной, активности воды в СК состояния.

### Общая схема установки

На рис. 7 представлен вариант принципиальной схемы организации процесса окисления в СК воде [22]. Исходная газовая смесь поступает в вертикальный реактор (колонну) сверху вместе с окислителем, где смешивается с водой. По мере повышения температуры за счет внешнего нагрева, смесь переходит в суб- и далее — сверхкритическое состояние, в котором и протекает реакция между ее компонентами. Иногда для лучшего смешения и предварительного нагрева используется предколонна (или предварительный реактор). Это устройство может также использоваться, например, для снижения риска неконтролируемого протекания процесса при подаче значительных количеств кислорода в основной реактор.



**Рис. 7.** Принципиальная схема установки для проведения реакций окисления в СКВ (ТС — термопары)

Если в реакции участвуют углеводород, вода и кислород в качестве окислителя, то возникают серьезные проблемы создания высокого давления одновременно во всех подводящих магистралях, определения порядка наиболее эффективного и безопасного смешения, исключения протекания реакций в подводящих магистралях и пр. Альтернативным является использование для питания реактора раствора пероксида водорода, который может подаваться в систему жидкостным насосом при достаточно высоком давлении. Использование предварительного реактора позволяет переводить жидкость в СК флюид, одновременно разлагая сколь угодно полно  $H_2O_2$  на воду и молекулярный кислород, в том числе каталитически. Такие катализаторы, как  $MnO_2$ , позволяют разлагать  $H_2O_2$  при столь низких температурах, что взаимодействие образующегося кислорода с НА можно полностью исключить. Смешение такого потока с углеводородом представляет собой уже менее тяжелую задачу и может осуществляться непосредственно на входе в основной реактор.

Жидкие при нормальных условиях продукты реакции конденсируются в сборнике. При необходимости в схему разделения реакционной смеси может быть добавлен сепаратор для отделения твердых продуктов, например, нерастворимых в СКВ, если процесс идет с ее участием или в ее среде. Разделение и анализ газообразных продуктов реакции производится стандартными методами (например, газохроматографически).

Разнообразные варианты установок и отдельных аппаратов присутствуют в оригинальных работах по окислению низших алканов в СК условиях, в том числе рассмотренных в данной статье. С одной стороны, в такой экспериментальной установке должны присутствовать те же основные функциональные блоки, что и в установках для исследования процессов при более мягких условиях. С другой стороны, особенности, характерные для аппаратурой для физико-химических исследований и прочих применений (экстракция, хроматография, получение дисперсных материалов), работающей при СК параметрах среды, в полной мере должны учитываться и при создании установок, рассматриваемых в данной работе. Ниже рассмотрены некоторые более специфические требования и условия.

### Тип реактора

Реакторы для окисления в СКВ могут работать в статическом или проточном режимах [23]. Идеология этих типов реакторов в кинетике «обычных» реакций разработана достаточно подробно (см., например, [24, 25]). У реакций, протекающих при СК условиях, а точнее, у СК флюидных сред имеются особенности, способные по-разному влиять на протекание одних и тех же процессов в реакторах различных типов. Особенно важно это для процессов, протекающих в непосредственной близости к критической точке (КТ).

К отрицательным факторам приближения к КТ относится, например, возникновение гидродинамических неустойчивостей, микрогетерогенностей и флуктуаций параметров (например, плотности) среды. Такого рода факторы могут непредсказуемым образом влиять на протекание изучаемой реакции. Например, из-за возникновения пространственных неоднородностей параметров среды скорость реакции (и даже направление ее протекания) может стать также неоднородной по объему реакционного пространства. Поскольку реакция, как правило, сопровождается не только изменением состава смеси и общего числа молей вещества, но и тепловым эффектом, заранее трудно предсказать, какого рода обратные связи

(как отрицательные, так и положительные) могут возникнуть в реагирующей системе вблизи КТ. Измерение усредненных параметров (давление, температура) в реакторе, как и усредненный анализ реакционной смеси на выходе из реактора, таким образом, могут давать весьма превратное представление о сути происходящих в системе процессов.

Более того, свойства веществ вблизи КТ могут меняться очень по-разному в зависимости от условий протекания процесса. Так, в замкнутом объеме (условия, близкие к изохорным) теплоемкость веществ вблизи КТ — вполне определенная величина. С другой стороны, в проточном реакторе может реализовываться режим, близкий к изобарному. Известно, что изобарная теплоемкость индивидуальных веществ вблизи КТ стремится к бесконечности. Столь различное поведение термодинамических параметров веществ вблизи КТ в зависимости от типа реактора и режима процесса в нем может иметь очень серьезные последствия, особенно для многомаршрутных реакций, к которым, в том числе, относятся все реакции окисления, а также процессы взаимодействия органических соединений с СКВ. Как отмечалось выше, процессы в СКВ могут протекать по типу крекинга и «высокотемпературного гидролиза» (или окисления водой). Поскольку термодинамические параметры веществ определяют и равновесный состав смеси, и скорости отдельных реакций в прямом и обратном направлениях, составы продуктов реакции (иными словами — селективности по различным продуктам) могут сильно различаться в реакторах разных типов. Это может быть одним из факторов, определяющих расхождения в результатах описанных выше работ по окислению метана, особенно вблизи КТ.

Однако наряду с отрицательными последствиями приближения к КТ необычность поведения веществ в этих условиях можно пытаться использовать и для управления процессом. Поскольку, как уже указывалось, вблизи КТ изобарная теплоемкость веществ резко возрастает, подводимое к системе (или выделяющееся в ней) тепло расходуется не на нагрев, а на расширение для поддержания постоянства давления. В принципе, это дает возможность дополнительного контроля (или «удерживания») температуры в системе при протекании сильно экзотермических реакций. К ним, в частности, относятся почти все процессы окисления углеводородов (в том числе парциального), а также чрезвычайно практически важные процессы, такие как синтез аммиака, реакции конденсации, олигомеризации, синтезы на основе СО и водорода («синтез-газа») — получение метанола и диметилового эфира, синтезы Фишера — Тропша и многие другие.

В ряде случаев (например, в некоторых вариантах синтеза Фишера — Тропша) процесс ведут в инертном растворителе, не вступающем в реакцию в данных условиях. Имеется, на наш взгляд, реальная возможность подобрать этот растворитель таким образом, что критическая точка реакционной смеси будет близка к оптимальной температуре работы используемых катализаторов. Помимо обычного «снятия» разогрева инертным веществом, использование растворителя, имеющего КТ при температуре реакции, не только позволило бы резко увеличить скорость массопереноса, но и служило бы дополнительным фактором, препятствующим неконтролируемому разогреву системы в проточных (близких к изобарным) условиях.

## **Материал реактора**

Особенностью реакторов для проведения процессов в СК средах является их высокая стоимость, обусловленная повышенными требованиями к прочности из-

за высоких давлений в зоне реакции. При исследовании реакций в СКВ и в присутствии окислителей ситуация усугубляется высокой коррозионностью СК среды (самой воды и продуктов окисления, в т.ч. органических кислот). Описано использование для этих целей реактора из нержавеющей стали «Steel 316» [26]. В некоторых случаях используют реакторы из сплавов с большим содержанием никеля, таких как Inconel 625 или Hastelloy C276, однако применение и данных сплавов не всегда полностью снимает проблему коррозии. Ее удается избежать практически полностью лишь при использовании реакторов из титана [27, 28].

Если исследуемый процесс нацелен на получение продуктов парциального окисления или исследование закономерностей их образования, следует иметь в виду возможность протекания на стенах реактора процессов разложения или неконтролируемого гетерогенного окисления реакционноспособных соединений. Особенно это может оказаться существенным применительно к таким лабильным продуктам, как формальдегид, непредельные альдегиды и пероксидные соединения. Также следует учитывать возможность взаимодействия органических кислот с металлическими стенками реакторов.

На стенах реактора могут протекать процессы зарождения, развития и обрыва цепей, что может серьезным образом сказываться и на общих кинетических закономерностях процессов, и на селективности по отдельным продуктам. Все это делает перспективным использование реакторов с кварцевыми стенками [29] и керамическими вставками [30].

## **МЕТОДЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО СТИМУЛИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ**

Как уже отмечалось, низшие алканы — одни из наименее химически активных соединений. Именно по этой причине столь актуальна задача повышения их реакционной способности, особенно в направлении образования ценных продуктов парциального окисления. Имеется обширная литература, посвященная окислительным превращениям метана (см., например, [3] и цитированные там источники) и его ближайших гомологов. Ее анализ показывает, что наиболее эффективный (хотя, к сожалению, пока не универсальный) способ достижения этой цели — использование катализаторов. Как было указано выше, предпринимался ряд попыток использовать гетерогенные катализаторы и при окислении низших алканов в СК условиях. К сожалению, попытки эти нельзя признать удачными, причем не только по результатам, сколько по постановке эксперимента в цитированных работах.

Во-первых, типы использованных катализаторов (в основном — оксиды металлов первого переходного ряда) — далеко не те системы, которые известны своей эффективностью в процессах парциального окисления. В этих реакциях, как правило, используются массивные и нанесенные простые и смешанные оксиды с более высокой энергией связи кислорода (содержащие V, Mo, W; щелочно- и редкоземельные оксиды). Во-вторых, текстура, морфология и размер частиц катализатора скрупулезно подбираются в зависимости от характеристик реакционной среды, в том числе — скоростей массопереноса в ней. В этом смысле, катализаторы для СК условий должны разрабатываться особо тщательно в связи с тем, что скорости процессов массопереноса в столь плотной среде понижены по сравнению с «обычной» газовой фазой (хотя и намного выше, чем в жидкости). В целом, можно уверенно констатировать, что подбор и создание катализаторов для проведения реакций в СК средах может стать новым самостоятельным направлением в прикладном катализе.

Помимо использования катализаторов, перспективным может оказаться применение физических (электроразрядных, фотохимических, радиационных и др.) воздействий на реакционную среду для стимулирования реакций низших алканов в СК системах. В частности, разработан интересный способ проведения реакций в СКВ, позволяющий осуществлять воздействие ультразвуком, что значительно повышает скорость массопередачи [31]. Применение данного реактора позволяет заметно снизить температуру процесса окисления в СКВ. Его рабочие параметры: давление до 500 атм, температура до 600 °С и частота ультразвука 20 кГц [32].

## АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Анализ реакционной смеси обычно осуществляется путем отбора проб из различных зон реактора с последующим качественным и количественным анализом (высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, электрохимические методы и др.). При этом следует иметь в виду, что в случае окисления низших алканов в СК или близких к ним условиях неизбежно возникает проблема представительности отбираемой пробы. С одной стороны, при резком изменении температуры и давления может происходить неконтролируемое изменение фазового состава смеси: исходно однодофазная реакционная смесь, например, может стать многофазной, или наоборот. Это может привести как к техническим неприятностям (вплоть до выхода из строя системы пробоотбора), так и к значительному искажению результатов анализа. В связи с этим весьма перспективным направлением следует считать применение в реакторах диагностики *in situ*. Она может включать одновременное определение фазового состояния реакционной среды различными методами (рефлектометрия [33], допплеровская спектроскопия [34]) и ее химического состава, например, комбинацией методов ИК- и КР-спектроскопии [11, 35]. Применение волоконно-оптической техники [33, 34] делает такую комплексную диагностику среды в реакторах (в т.ч. даже в слое катализатора) вполне реальной.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в статье анализ литературных данных показывает, что исследования реакций окисления даже таких относительно простых органических соединений, как низшие алканы, в СК условиях находятся еще в начальной стадии. Для получения непротиворечивых экспериментальных результатов и их осмысления необходимо создание адекватных методик проведения реакций и диагностики реакционной среды, а также дальнейшее развитие подходов к описанию кинетики и макрокинетики процессов при высоких температурах и плотностях среды. Особую сложность при этом представляет непосредственная окрестность критической точки, где существует максимальная неопределенность в описании состояния системы, но одновременно имеется возможность получения нетривиальных результатов, в том числе по выходу ценных продуктов парциального окисления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I., Martino C.J., Brock E. AIChE J. 1995. Vol. 41. P. 1723.
2. Savage P.E. Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 603.

3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
4. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Adv. Chem. Engng / Ed. G.B. Marin. Elsevier, 2007. Vol. 32. P. 171—263.
5. Sato T., Watanabe M., Smith R.L. Jr., Adschari T., Arai K. J. Supercritical Fluids. 2004. Vol. 28. P. 69.
6. Vohringer-Martinez E., Hansmann B., Hernandez H., Francisco J.S., Troe J., Abel B. Science. 2007. Vol. 315. P. 497.
7. Hirth Th., Franck E.U. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 1091.
8. Lee J.H., Foster N.R. J. Supercritical Fluids. 1996. Vol. 9. P. 99.
9. Ксандопул Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. М.: Химия, 1987. 240 с.
10. Webley P.A., Tester J.W. Energy & Fuels. 1991. Vol. 5. P. 411.
11. Steeper R.R., Rice S.F., Kennedy I.M., Aiken J.D. J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 184.
12. Savage P.E., Yu J., Stylski N., Brock E. J. Supercritical Fluids. 1998. Vol. 12. P. 141.
13. Dixon C.N., Abraham M.A. J. Supercritical Fluids. 1992. Vol. 5. P. 269.
14. Savage P.E., Rovira J., Stylski N., Martino C.J. J. Supercritical Fluids. 2000. Vol. 17. P. 155.
15. Savage P.E., Li R., Santini J.T.J. J. Supercritical Fluids. 1994. Vol. 7. P. 135.
16. Arutyunov V.S. J. Natural Gas Chem. 2004. Vol. 13. P. 10.
17. Tripathy N. Isr. J. Chem. 1975. Vol. 13. P. 190.
18. Dagaout P., Cathonnet M., Boettner J.-C. J. Supercritical Fluids. 1996. Vol. 9. P. 33.
19. Armbruster U., Martin A., Krepel A. J. Supercritical Fluids. 2001. Vol. 21. P. 233.
20. Suresh A.K. J. Supercritical Fluids. 1998. Vol. 12. P. 165.
21. Bröll D., Kaul C., Krämer A., Richter T., Jung M., Vogel H., Zehner P. Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. P. 2998.
22. Dell'Orco P.C., Gloyna E.F., Buelow S. In Supercritical Fluid Engineering Science, ed. E. Kiran and J.F. Brennecke. ACS Symposium. Series 514. 1993. P. 314.
23. Svishchev I.M., Plugatyr A. J. Supercritical Fluids. 2006. Vol. 37. No. 1. P. 94.
24. Семперфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.
25. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988.
26. Gadhe J.B., Gupta R.B. Int. J. Hydrogen Energy. 2007 (in press).
27. Foy B.R., Waldhausen K., Sedillo M.A., Buelow S.J. Environ. Science Technol. 1996. Vol. 30. P. 2790.
28. Veriansyah B., Kim J.D., Lee J.C. J. Hazard. Mater. 2007 (in press).
29. DiLeo G.J., Savage P.E. J. Supercritical Fluids. 2006. Vol. 39. No. 2. P. 228.
30. Lee H.C., In J.H., Lee S.Y., Kim J.H., Lee C.H. J. Supercritical Fluids. 2005. Vol. 36. No. 1. P. 59.
31. Hoffman M.R., Höchemer I.H.R. Ultrason. Sonochem. 1996. Vol. 3. P. 163.
32. Aymonier C., Bottreau M., Berdeu B., Cansell F. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids. Atlanta, 8—12 April 2000.
33. Авдеев М.В., Багратишивили В.Н., Коновалов А.Н., Попов В.К., Цыпина С.И., Соколова М.В., Джихе Ке, Полиакофф М., Ву В.З., Ванг Б., Хан Б.Х. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 1. С. 28.
34. Багратишивили В.Н., Бестемьянов К.П., Гордиенко В.М., Кондратьев М.В., Коновалов А.Н., Попов В.К. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 3. С. 81.
35. Горбатый Ю.Е. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 1. С. 40.

## OXIDATIVE CONVERSION OF LIGHT ALKANES IN SUPERCRITICAL CONDITIONS: FIRST ACHIEVEMENTS, PROBLEMS AND PROSPECTS

<sup>1</sup>V.S. Arutyunov, <sup>1</sup>M.Yu. Sinev, <sup>2</sup>D.Yu. Zalepugin

<sup>1</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>State Research Institute of Organic Chemistry and Technology, Moscow, Russia

The features of light alkanes (LA) as prospective raw materials for production of bulk chemicals from natural gas are analyzed. The literature data on methane, ethane, and

***Окислительная конверсия низших алканов  
в сверхкритических условиях: первые результаты, проблемы, перспективы***

---

propane reactions in supercritical (SC) conditions are reviewed. It is demonstrated that both experimental studies of LA transformations under high temperatures and pressures (in supercritical water in particular) and description of their kinetics face serious difficulties. However, SC conditions provide with new opportunities due to specific trends in thermodynamic properties of substances in the nearest neighborhood of their critical point and in supercritical region.

**Key words:** light alkanes, methane, ethane, propane, conversion, oxidation, critical point, supercritical water.

---