

## OXIDATIVE COUPLING OF METHANE AS A NEW PROCESS OF NATURAL GAS CONVERSION

A. G. ANSHITS,  
E. N. VOSKRESENSKAYA

*The usage of natural gas as an alternative to oil is discussed. Main attention is paid to a new process – oxidative coupling of methane (OCM) – direct methane conversion to ethane and ethylene. Integrated technological network for natural gas conversion is proposed.*

**Рассмотрено использование природного газа в качестве альтернативного нефти сырья. Основное внимание уделено окислительной конденсации метана – новому процессу, который позволяет в одну стадию получить ключевой продукт нефтехимического синтеза – этилен. Предложена комплексная схема химической переработки природного газа.**

© Аншиц А.Г., Воскресенская Е.Н., 1999

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА – НОВЫЙ ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

А. Г. АНШИЦ, Е. Н. ВОСКРЕСЕНСКАЯ

Красноярский государственный технический университет

### ВВЕДЕНИЕ

В последней четверти XX столетия после разразившегося в начале 70-х годов нефтяного кризиса изменился подход к источникам углеводородного сырья. Человечество осознало, что запасы нефти на Земле небесконечны и невозполняемы. Еще задолго до появления на Земле человека природа создала огромные количества органических веществ, законсервировала их, превратив в наиболее устойчивую форму, и спрятала в недра земли до поры до времени, до разумного использования человеком ее богатств. После энергетического шока 70-х годов взор нефтехимиков обратился в сторону природного газа как альтернативного нефти источника углеводородного сырья. Разведанные запасы природного газа превосходят аналогичные запасы нефти. Кроме того, природный газ можно отнести к возобновляемым источникам энергии и сырья. Значительные количества основных компонентов природного газа – метана и этана – образуются при бактериальном брожении биомассы растительного и животного происхождения, а также в процессах переработки органического сырья.

В настоящее время природный газ используется в основном в энергетических целях: тепловые электростанции на природном газе наиболее экологически чистые, пропан-бутановая фракция применяется в качестве бытового топлива, а также как горючее для автотранспорта. В небольших количествах метан используют в металлургической промышленности как восстановитель. Однако степень химической переработки природного газа в ценные продукты остается на низком уровне, а значительная часть попутного нефтяного газа сжигается в факелах, что приводит к невозполнимой потере ценного сырья и порождает сложные экологические проблемы в регионах добычи. Столь расточительное отношение к ископаемым источникам сырья недопустимо и требует незамедлительного создания новых технологий переработки легкого углеводородного сырья.

Состав природного газа в зависимости от месторождения изменяется следующим образом: метан – 55–99%, этан – 1–10 (пропан + бутан) – до 10, C<sub>3</sub>-углеводороды и выше – 1–5%, остальное – азот,

углекислый газ, сернистые соединения, гелий [1]. Высокое содержание гелия в природном газе некоторых месторождений (в частности, для Собинского месторождения Красноярского края содержание гелия достигает 0,6%) делает экономически целесообразным его выделение. Поэтому первичная переработка природного газа должна включать следующие этапы:

- стандартные процессы осушки (для того, чтобы не образовались газогидратные пробки) и выделения кислых газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  последующей утилизацией сероводорода, например в процессе Клауса;
- выделение азота и гелия;
- получение чистого метана;
- производство  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$ -углеводородов или широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ).

Криогенные процессы разделения углекислого газа, азота и гелия разработаны и широко используются. Однако процессы химической переработки метана в ценные продукты в большинстве случаев находятся в исследовательской стадии или существуют в лабораторных вариантах.

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА

Так ли инертна молекула метана? На рис. 1 приведена схема производства различных химических продуктов из метана. Многочисленные синтезы на основе метана представляют огромный практический и теоретический интерес, так как позволяют

получать ценнейшие органические соединения из природного газа практически без какой-либо предварительной переработки. Уже в настоящее время освоено промышленное производство большого количества важных продуктов из метана, в частности из него получают хлорсодержащие растворители, сероуглерод, синильную кислоту. В условиях пиролиза метана получают ацетилен и этилен. Каталитическая конверсия метана водяным паром является основным методом производства водорода и синтез-газа (смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в различных соотношениях). В свою очередь, синтез-газ в процессе Фишера–Тропша может быть превращен в различные кислородсодержащие соединения (метанол, формальдегид, ацетальдегид, уксусную кислоту, этиленгликоль), олефины, индивидуальные углеводороды, моторные топлива и другие продукты. Процесс Фишера–Тропша подробно описан в [2], поэтому не будем на нем останавливаться, скажем лишь, что в 1987 году в Новой Зеландии фирмой “Mobil Oil” был пущен в эксплуатацию завод по производству метанола и жидких углеводородов из продуктов паровой конверсии метана. Это свидетельствует о начале процесса переориентации ведущих нефтеперерабатывающих компаний на нефтяное сырье.

Новые нетрадиционные методы получения синтез-газа из метана, такие, как электрохимическое окисление или конверсия с углекислым газом в термодиффузионном реакторе, находятся в стадии исследовательской проработки.

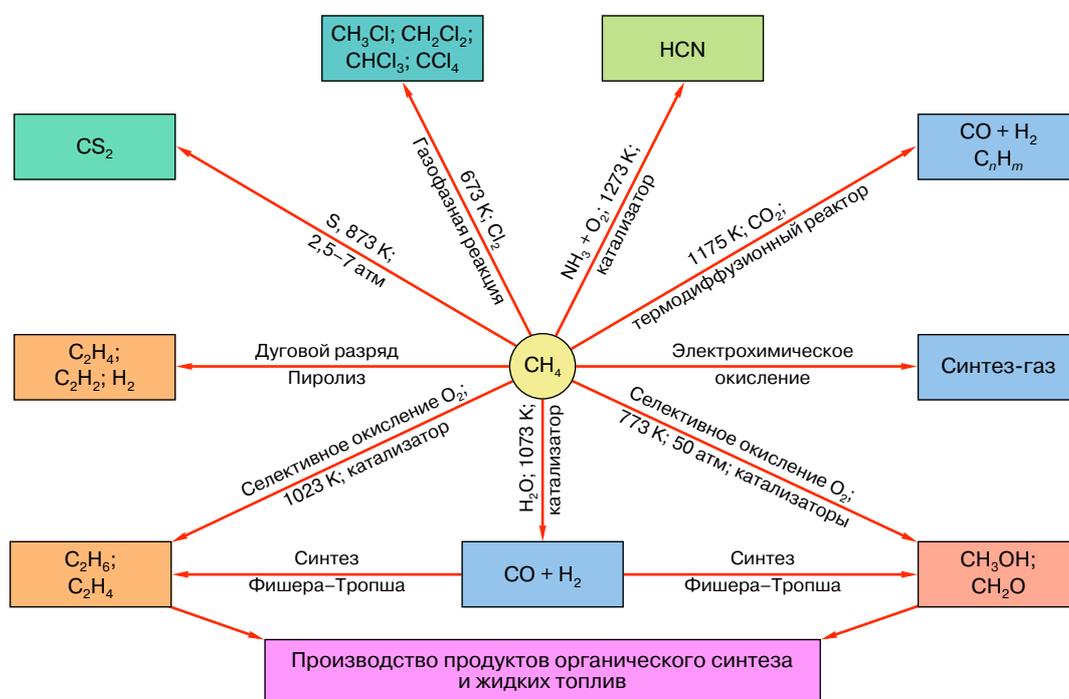


Рис. 1. Принципиальная схема производства разных химических продуктов из метана

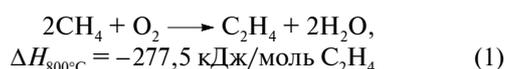
Несмотря на многообразие имеющихся теоретических возможностей превращения метана, наибольший интерес исследователей и производителей в последнее время привлекают следующие процессы:

- получение синтез-газа;
- прямое каталитическое превращение метана в этилен – окислительная конденсация метана;
- прямое каталитическое окисление метана в кислородсодержащие продукты – спирты и формальдегид.

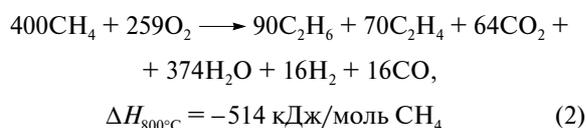
С процессами получения синтез-газа и продуктов из него можно познакомиться в [2]. Разработка процесса прямого каталитического окисления метана в кислородсодержащие продукты началась еще в начале XX столетия. Несмотря на то что этот процесс термодинамически возможен при атмосферном давлении и комнатной температуре, до сих пор не удалось подобрать эффективные катализаторы. Поэтому в настоящее время этот процесс проводят без катализатора при высоких давлениях, однако выходы полезных продуктов невелики. Следовательно, данный процесс не является в настоящее время перспективным для промышленной реализации. Остановимся подробнее на наиболее привлекательном методе превращения метана – окислительной конденсации метана.

#### ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА

Об осуществлении реакции окислительной конденсации метана впервые сообщил Митчелл [3] в 1980 году. Эта реакция каталитическая и протекает при температурах выше 700°C. Процесс может быть описан уравнением реакции:



Однако в действительности реакция идет через образование этана, который подвергается дегидрированию. Суммарная реакция с учетом всех получаемых продуктов выглядит следующим образом:



Необходимо отметить, что соотношение продуктов реакции сильно зависит от вида катализатора и условий проведения реакции. Брутто-реакция (2) рассчитана для конверсии метана, равной 20%, и селективности по сумме  $\text{C}_2$ -углеводородов (этан + этилен), равной 84%.

Переработка метана по реакции ОКМ имеет следующие преимущества:

- превращение метана в этилен осуществляется в процессе одной технологической стадии в отличие от многостадийного процесса паровой конвер-

сии метана с получением синтез-газа и последующих синтезов по реакции Фишера–Тропша;

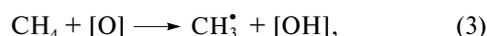
- этилен является основным сырьем нефтехимического синтеза, из которого можно получить широкий набор продуктов;

- реакция ОКМ протекает при атмосферном давлении в отличие от синтеза Фишера–Тропша, требующего, как правило, повышенных давлений.

Реакция ОКМ оказалась настолько привлекательной, что после первой публикации [3] произошел настоящий метановый бум. Достаточно сказать, что в 80-е годы и первой половине 90-х годов в мире проводилось до десяти ежегодных международных конференций, посвященных процессам переработки природного газа, и реакции ОКМ в частности. В короткий срок появилось огромное число публикаций и патентов. В настоящее время исследовательская часть по процессу ОКМ в принципе завершена: изучены механизмы реакции, исследованы различные катализаторы и предложены наиболее эффективные из них, разработаны принципиальные технологические схемы, просчитана экономика некоторых технологических цепочек. Однако процесс все еще далек от практической реализации, так как имеются проблемы, без решения которых процесс не может быть внедрен в производство.

#### Механизм и катализаторы реакции ОКМ

В настоящее время многочисленные исследователи реакции ОКМ пришли к единому мнению, что эта реакция протекает по гомогенно-гетерогенному механизму. Что это означает? Активация метана протекает на поверхности твердого оксидного катализатора с отрывом одного атома водорода от молекулы метана с образованием  $\text{CH}_3^\bullet$  радикалов (уравнение (3)). Рекомбинация метильных радикалов происходит в газовой фазе с образованием молекулы этана (4).



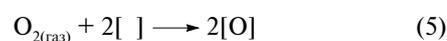
где  $[\text{O}]$  – активный кислородный центр на поверхности катализатора;  $[\text{OH}]$  – адсорбированная на поверхности катализатора гидроксогруппа.

Далее процесс протекает по следующей схеме: из двух адсорбированных гидроксогрупп  $[\text{OH}]$  образуются молекула воды и кислородная вакансия на поверхности катализатора:



где  $[ ]$  – кислородная вакансия.

Теперь необходимо восстановить активный кислородный центр. Это происходит путем реокисления поверхности катализатора кислородом газовой фазы:



Дегидрирование этана с образованием этилена может протекать как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе (при температурах выше 700°C):

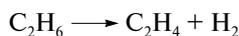
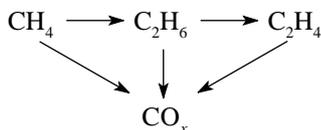


Схема протекания реакции ОКМ приведена ниже:



где  $\text{CO}_x$  – общее обозначение оксидов углерода  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Это означает, что первичным продуктом реакции ОКМ является не только этан, но и оксиды углерода. В зависимости от типа катализатора это может быть  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$ . Отсюда возникает вопрос о селективности процесса ОКМ, то есть селективности по желаемым продуктам: сумме  $\text{C}_2$ -углеводородов. Селективность также зависит от типа катализатора, но кроме этой важной характеристики не менее важна активность катализатора, то есть с какой скоростью катализатор ведет процесс. Рассмотрим основные принципы подбора катализаторов для реакции ОКМ [4].

### Катализаторы реакции ОКМ

Все изученные катализаторы реакции ОКМ можно разделить на две большие группы: оксиды трудновосстанавливаемых металлов и оксиды восстанавливаемых металлов [4]. Здесь и далее оксиды трудно- и легковосстанавливаемых металлов представляют собой носитель (основное вещество, матрицу) катализатора. Как известно, сложные многофазные катализаторы состоят из носителя (подложки) и промотора – вещества, которое добавляют в небольших количествах к носителю. Приготовление катализатора осуществляется различными способами: пропиткой носителя раствором, содержащим промотор, методом соосаждения из растворов, твердофазным синтезом и т.д. Промотор на носителе обозначается как  $\text{Me}/\text{носитель}$ . Различают также би- и многофункциональные катализаторы, у которых два или более веществ являются активными компонентами катализатора. У таких катализаторов указывают все активные фазы, например  $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

К первой группе относятся оксиды щелочноземельных элементов, промотированные щелочными металлами, а также оксиды трехвалентных редкозе-

мельных элементов (РЗЭ), как сами по себе, так и промотированные щелочными или щелочноземельными элементами (табл. 1). Промотирование осуществляется методом пропитки гидроксидами или солями щелочных или щелочноземельных металлов с последующей сушкой и отжигом до разложения солей и удаления воды. Содержание промотора, как правило, не превышает 5–7 ат.% в пересчете на металл. В [4] было показано, что при концентрации промотора более 10 ат.% свойства катализатора фактически определяются свойствами образующейся на поверхности фазы, в частности свойствами карбонатов щелочных металлов.

Первая группа катализаторов наиболее эффективно работает в непрерывном режиме, то есть при одновременной подаче реагентов – метана и кислорода. Ко второй группе катализаторов относятся оксиды восстанавливаемых металлов, и соответственно они лучше работают в режиме окисления–восстановления, то есть периодическом режиме. Эти катализаторы ведут процесс за счет кислорода решетки катализатора с последующей регенерацией последнего кислородом газовой фазы. Однако промотирование и этих катализаторов щелочными и щелочноземельными металлами способствует повышению эффективности процесса.

В работе [4] было показано, что эффективность катализатора определяется способностью катализатора активировать кислород (уравнение (5)), то есть создавать активные кислородные центры для разрыва  $\text{C}-\text{H}$ -связи в молекуле метана в соответствии с уравнением (3). При введении одновалентной добавки в оксид двух- или трехвалентного металла (или двухвалентной добавки в оксид трех- или четырехвалентного металла) создаются избыточные кислородные вакансии, которые служат центрами активации кислорода согласно уравнению (5). Как видно из табл. 1, практически во всех катализаторах, кроме оксидов трехвалентных РЗЭ, создаются дополнительные активные центры путем введения низковалентной добавки. Оксиды РЗЭ обладают структурой дефектного флюорита, в котором 25% кислородных позиций вакантны. Следовательно, они способны активировать дополнительный кислород из-за особенностей своей структуры.

Наиболее эффективные катализаторы позволяют получить селективность по  $\text{C}_2$ -продуктам, равную 60–80%, при конверсии метана 20–30%. Согласно

**Таблица 1.** Эффективные катализаторы для процесса ОКМ

Классификация катализаторов	Условие проведения процесса ОКМ	Состав катализаторов*
Оксиды трудновосстанавливаемых металлов	Непрерывный режим (совместная подача метана и кислорода)	$\text{Li}/\text{MgO}$ , $\text{Li}/\text{CaO}$ , $\text{Na}/\text{CaO}$ , $\text{SrO}$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{Li}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ , $\text{Sr}/\text{La}_2\text{O}_3$
Оксиды восстанавливаемых металлов	Периодический режим (попеременная подача метана и кислорода)	$\text{Na}/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , $\text{Li}/\text{NiO}$ , $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ba}/\text{CeO}_2$ , $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ , $\text{Na}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

\* Литий, натрий, стронций и барий находятся в составе катализаторов в виде соответствующих ионов.

экономическим расчетам Пеннинера [5], процесс ОКМ может быть рентабельным при селективности по этилену 80% и конверсии метана 25%. Разработанные катализаторы позволяют достичь такие показатели.

### ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ОКМ

Выход  $C_2$ -углеводородов сильно зависит от состава реакционной смеси (метан + кислород). Для получения наиболее высоких выходов по  $C_2$ -углеводородам необходимо использовать неразбавленные реакционные смеси, содержащие только метан и кислород, с соотношением  $CH_4/O_2 = 4-5$  по объему. Однако здесь возникают сложности. На последней международной конференции по превращению  $C_1-C_3$ -углеводородов, состоявшейся в Красноярске в 1997 году, были сформулированы основные проблемы, которые препятствуют практической реализации процесса ОКМ.

1. В процессе реакции образуются продукты (этан, этилен, в малой степени пропан, пропилен), более реакционноспособные, чем исходный продукт метан. Поэтому те же катализаторы, которые способствуют окислению метана, благоприятствуют окислению продуктов реакции до оксидов углерода и воды. Следовательно, необходима разработка способов, предотвращающих последующее глубокое окисление желаемых продуктов реакции.

2. По той же причине кислород газовой фазы гораздо легче реагирует с продуктами реакции, чем с метаном. Необходимы порционная подача кислорода в зону реакции или быстрое удаление продуктов из реактора.

3. Для приготовления реакционных смесей требуется чистый кислород. Это приводит к значительному повышению себестоимости продукции, так как предполагает наличие криогенных заводов по получению сжиженного кислорода.

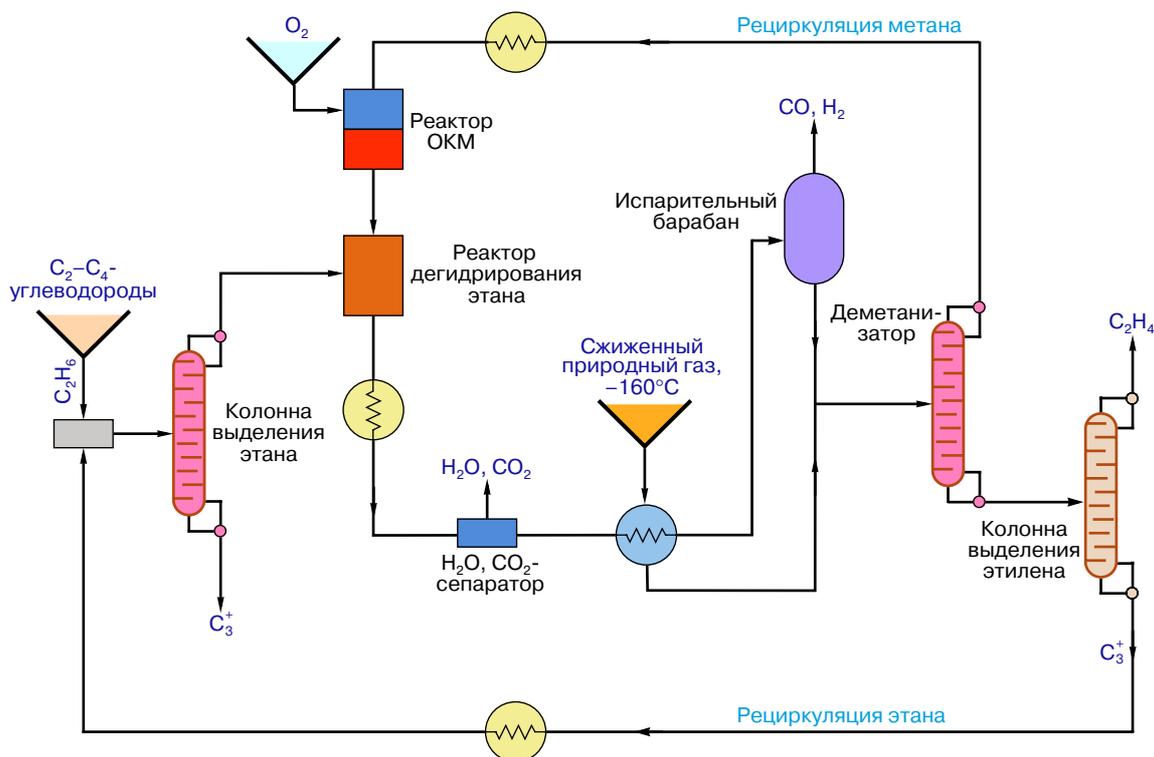
4. Как видно из уравнений (1) и (2), в процессе реакции ОКМ выделяется огромное количество тепла, которое необходимо утилизировать.

Для преодоления этих трудностей существует достаточно много оригинальных решений. В частности, в работе [6] предложено совместить экзотермическую реакцию ОКМ с эндотермической реакцией дегидрирования этана и таким образом использовать тепло, выделяющееся в процессе реакции ОКМ. На рис. 2 представлена принципиальная схема получения этилена комбинированным процессом ОКМ – дегидрирование этана. Отличительной особенностью схемы являются рециркуляция метана и этана, утилизация тепла реакции ОКМ и использование сжиженного природного газа (СПГ) для конденсации и разделения продуктов реакции ОКМ, то есть данная схема позволяет использовать холод СПГ для дальнейшей сепарации продуктов. Предлагается построить криогенные

заводы в местах добычи природного газа с целью выделения гелия и сжижения природного газа. В настоящее время единственным промышленным источником гелия являются природные газы. Сохранение запасов гелия – важнейшая государственная задача. При современном состоянии техники выделение гелия на первом этапе целесообразно осуществлять для природных газов с содержанием гелия выше 0,03–0,04%. Далее предлагается осуществлять транспортировку газа в сжиженном состоянии. Это не только разрешит проблему транспорта для северных районов Западной и Восточной Сибири (там, где имеются железнодорожные ветки, например для месторождений Нижнего Приангарья), но и позволит использовать холод регазификации СПГ для его низкотемпературного разделения на компоненты, а также для получения сжиженного кислорода. Как показывает практика, потери при транспортировке газа в сжиженном состоянии составляют 3–7%, тогда как при транспортировке по трубопроводу аналогичные потери оцениваются в 25–30%. Таким образом, в каждом конкретном случае выбор первичных стадий переработки природного газа, а также способ его транспортировки определяются экономикой. Данная схема [6] разработана для Собинского месторождения Красноярского края с высоким содержанием гелия и возможностью транспортировки СПГ в цистернах по железной дороге. Предлагаемая технологическая цепочка включает в себя:

- получение СПГ и выделение гелия с использованием криогенных технологий, низкотемпературное разделение СПГ на индивидуальные компоненты, выделение метана, этана и ШФЛУ;
- превращение метана в этилен с использованием нового каталитического процесса окислительной конденсации метана (ОКМ) с утилизацией тепла в процессах дегидрирования;
- производство спиртов (в частности, этилового) из этана и этилена;
- производство олефиновых углеводородов (пропилена, бутилена и др.) путем каталитического дегидрирования компонентов ШФЛУ;
- производство высокооктановых компонентов топлив из ШФЛУ, в том числе метил- и этил-*трет*-бутиловых эфиров.

Данная технологическая цепочка является комплексной схемой переработки природного газа с использованием экологически сбалансированных процессов и не требует разработки принципиально нового оборудования. Таким образом, в настоящее время имеются все предпосылки для того, чтобы в ближайшее десятилетие химическая переработка природного газа заняла достойное место в производстве необходимых продуктов для человечества.



**Рис. 2.** Принципиальная схема получения этилена комбинированным процессом ОКМ – дегидрирование этана с использованием в качестве сырья сжиженного природного газа. Сжиженный природный газ через испарительный барабан, где происходит удаление  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , подается в деметанизатор, куда поступает также смесь после реактора (содержащая продукты реакции – этан, этилен,  $\text{C}_3^+$ -продукты, и непрореагировавший метан). В деметанизаторе метан выделяется из смеси газов и вместе с новой порцией природного газа подается в реактор ОКМ. Туда же поступает кислород. Происходит реакция ОКМ, после этого смесь поступает в реактор дегидрирования этана, где используется теплота реакции ОКМ. После выделения воды и углекислого газа на сепараторе и метана в деметанизаторе смесь поступает в колонну выделения этана и далее в реактор дегидрирования этана для превращения его в этилен. Таким образом, благодаря рециркуляции (повторной подачи непрореагировавшего сырья) осуществляется полный замкнутый цикл получения этилена из природного газа

## ЛИТЕРАТУРА

1. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия, 1983. 336 с.
2. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера–Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 3. С. 69–74.
3. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов. М.: Химия, 1988. 191 с.
4. Voskresenskaya E.N., Roguleva V.G., Anshits A.G. // Catal. Revs Sci. Eng. 1995. Vol. 37(1). P. 101–143.
5. Мамедов Э.А., Соколовский В.Д. Окислительная дегидродимеризация углеводородов. Новосибирск: Наука, 1992. 186 с.
6. Vereshchagin S.N., Gupalov V.K., Ansimov L.N. et al. // Book Abstr. III Workshop “C1–C3 Hydrocarbon Conversion”. Krasnoyarsk, 1997. P. A23.

\* \* \*

Александр Георгиевич Аншиц, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии Красноярского государственного технического университета, зав. лабораторией Института химии и химической технологии СО РАН. Область научных интересов – адсорбция и гетерогенный катализ, окислительное превращение низших углеводородов, процессы утилизации осеботоксичных техногенных отходов. Автор более 200 статей, двух монографий и 20 изобретений.

Елена Николаевна Воскресенская, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Красноярского государственного технического университета, ведущий научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН. Область научных интересов – химия твердого тела, синтез, структура и дефекты структуры катализаторов. Автор 60 научных публикаций в отечественной и зарубежной печати.