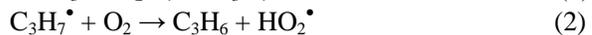




Ранее было показано, что переход от традиционного термического пиролиза пропана к его окислительному пиролизу позволяет значительно повысить выход пропилена [7, 8]. Интересные результаты были также получены при совместном окислении этилена с метаном [9], а также пропана с метаном [5], которые показали заметное увеличение выхода пропилена по мере увеличения концентрации метана или этилена в смеси.

В работе [9] было показано, что совместное окисление этилена и метана в двухсекционном проточном реакторе приводит к образованию значительной концентрации пропилена; при этом присутствие метана при окислении этилена оказывает заметное влияние на состав образующихся продуктов. В частности, отмеченное повышение выхода пропилена объясняется реакцией присоединения образующихся в присутствии метана метильных радикалов  $\text{CH}_3^\bullet$  с этиленом по реакции (1) с последующими реакциями (2) и (3):



Сам факт заметного влияния метана на процессы окисления его более тяжёлых гомологов при температурах, при которых ещё не наблюдается окисления самого метана, ранее отмечался в [10, 11] и представляет несомненный интерес для процессов переработки сложных смесей природных углеводородных газов и вовлечения огромных ресурсов метана в процессы получения промышленно важных химических продуктов.

Эти результаты показывают перспективность сопряжённого окисления лёгких углеводородов, которое можно рассматривать как потенциально эффективный метод получения пропилена, а также более тяжёлых олефинов и ряда других продуктов. Переход с дорогостоящей нефти на недорогое газовое сырьё позволит существенно удешевить и быстро нарастить производство пропилена.

В данном сообщении приводятся результаты исследования процессов сопряжённого окисления газообразных углеводородов – метана, этилена и пропана как возможных эффективных методов получения пропилена и бутиленов.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты проводили в проточных условиях в двухсекционном кварцевом реакторе. Длины первой и второй секций реактора составляли 160 и 170 мм соответственно. Диаметр обеих секций был одинаков и равен 45 мм. С целью разделения процессов, протекающих в секциях реактора, и предотвращения диффузии продуктов реакции из второй секции в первую секции были отделены друг от друга перегородкой, представляющей собой пакет кварцевых трубок с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм. Реактор снабжён торцевыми вводами для термопар, помещённых в предварительно пассивированные борной кислотой кварцевые чехлы. Через эти же отводы без нарушения герметичности реактора отбирались пробы для хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов реакции.

Идентификацию и количественное определение исходных реагентов и продуктов реакции проводили хроматографически. Анализ метанола, ацетальдегида, диоксида углерода, оксида этилена, бутана и бутилена осуществляли на колонке, заполненной полисорбом-I ( $l = 5$  м,  $d = 3$  мм, объёмная скорость газа-носителя  $Q = 30$  см<sup>3</sup>/мин). Анализ метана, водорода, кислорода и монооксида углерода проводили на колонке с молекулярными ситами 5А ( $l = 3$  м,  $d = 3$  мм,  $Q = 30$  см<sup>3</sup>/мин.), а разделение пропилена, этилена и этана – на колонке с силикагелем ( $l = 3$  м,  $d = 3$  мм,  $Q = 30$  см<sup>3</sup>/мин). Температура всех колонок составляла 371 К. В качестве детектора использовали катарометр.

Все эксперименты проводили при давлении  $P = 660$  Торр. Более подробно схема установки и методика проведения экспериментов описаны в [9].

В отмеченной выше работе [9] изучалось влияние температуры на процесс совместного окисления метана и этилена, однако влияние таких параметров, как концентрации реагентов, на состав продуктов окисления исследовано не было. Ниже представлены экспериментальные данные о влиянии метана на окисление этилена и влиянии этилена на окисление метана, необходимые для оптимизации условий получения целевых ценных продуктов – пропилена и бутиленов.

**Результаты и обсуждение.** Поскольку в работе [9] было показано, что в диапазоне 870-950 К выход основных продуктов окисления смеси метана и этилена слабо зависит от температуры, то для исследования концентрационной зависимости реакции была выбрана температура 893 К в средней части этого диапазона.

Зависимость выхода продуктов реакции от концентрации метана в исходной смеси приведена на рис. 1. По мере уменьшения парциального давления метана парциальное давление пропилена и этана уменьшается, а давление СО, пропана, бутана и бутиленов растёт. Растёт также конверсия этилена. При этом кислород расходуется практически полностью.

Следует отметить, что в присутствии метана в продуктах реакции окисления этилена из C<sub>3</sub>-углеводородов образуется в основном пропилен, а содержание пропана незначительно. Это находится в согласии со схемой, включающей реакции (1)-(3). Необходимо также обратить внимание на присутствие бутана и бутиленов в продуктах реакции совместного окисления метана и этилена (рис. 1). Причём при снижении концентрации метана в смеси концентрация бутиленов увеличивается.

Результаты, полученные при исследовании влияния этилена на процесс его сопряжённого окисления с метаном, представлены на рис. 2. Эксперименты проводили со смесями  $CH_4 : (C_2H_4 + N_2) : O_2 = 4 : 2 : 1$ . В ходе экспериментов азот постепенно замещали этиленом и следили за изменением состава продуктов, в частности, выходом целевых продуктов – пропилена и бутиленов.

Таким образом, показано, что сопряжённое окисление метана с этиленом может быть использовано для получения пропилена.

Представлялось также перспективным изучить возможность применения рассматриваемого способа сопряжённого окисления для получения

олефинов на примере других углеводородных систем. В качестве объекта исследования были выбраны смеси пропана с этиленом. Эксперименты проводили с двумя разными наборами реагентов: в первой группе экспериментов изучали окисление пропана в присутствии азота (смеси состава  $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$  и  $4,5:8:1$ ), а во второй – окисление пропана при замещении азота таким же количеством этилена (смеси состава  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$  и  $4,5:8:1$ ). Экспериментальные данные, полученные для смесей

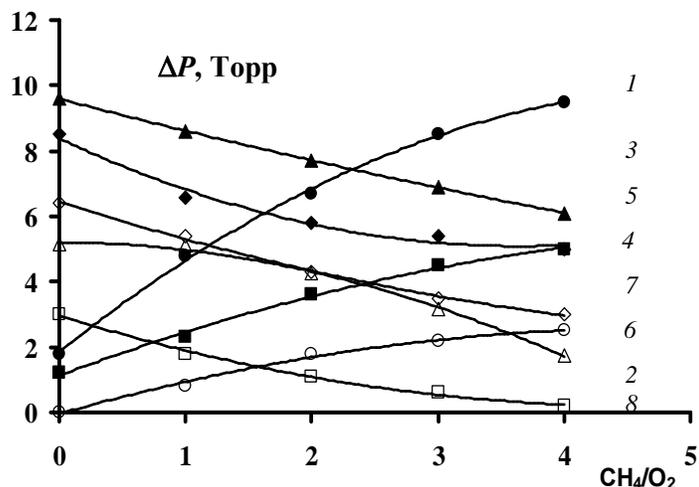


Рис. 1. Влияние содержания метана в реакционной смеси на состав продуктов сопряжённого окисления метана с этиленом при  $T=893$  К,  $(CH_4+N_2):C_2H_4:O_2 = 4:2:1$ . 1 –  $C_3H_6$  (●), 2 –  $H_2$  ( $\times 10^{-1}$ ) ( $\Delta$ ), 3 –  $CO$  ( $\times 10^{-1}$ ) ( $\blacktriangle$ ), 4 –  $C_2H_6$  ( $\blacksquare$ ), 5 –  $\Delta[C_2H_4]$  ( $\times 10^{-1}$ ) ( $\triangle$ ), 6 –  $\Delta[CH_4]$  ( $\times 10^{-1}$ ) ( $\circ$ ), 7 –  $C_4H_8$  ( $\diamond$ ), 8 –  $C_3H_8$  ( $\square$ ).

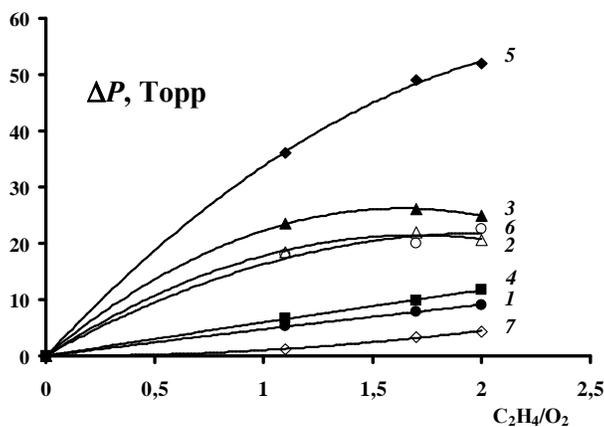


Рис. 2. Влияние содержания этилена в реакционной смеси на состав продуктов сопряжённого окисления метана с этиленом при  $T=893$  К,  $CH_4:(C_2H_4+N_2):O_2 = 4:2:1$ . 1 –  $C_3H_6$  (●), 2 –  $H_2$  ( $\Delta$ ), 3 –  $CO$  ( $\blacktriangle$ ), 4 –  $C_2H_6$  ( $\times 3$ ) ( $\blacksquare$ ), 5 –  $\Delta[C_2H_4]$  ( $\blacklozenge$ ), 6 –  $\Delta[CH_4]$  ( $\circ$ ), 7 –  $C_4H_8$  ( $\diamond$ ).

состава  $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$  и  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$ , представлены в табл. 1 и 2.

**Таблица 1**  
**Температурная зависимость конверсии пропана и концентрации образовавшихся продуктов (моль %) при окислении смеси состава  $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$**

| T, °C | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CO   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O | S <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> , % | K <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , % |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|------|---------------------------------|---|---|
| 490   | 0.12                          | 4.24                          | 5.23                          | 0.18                           | 0                             | 1.23           | 6.14            | 4.27 | 0.42                            | 31.8  | 27.1  |
| 526   | 0.23                          | 5.07                          | 6.32                          | 0.38                           | 0                             | 2.12           | 7.70            | 4.73 | 0.41                            | 32.7  | 32.7  |
| 567   | 0.38                          | 6.14                          | 7.65                          | 0.52                           | 0                             | 4.03           | 9.47            | 5.35 | 0.36                            | 32.9  | 39.2  |
| 624   | 0.61                          | 6.94                          | 9.39                          | 0.57                           | 0.04                          | 5.61           | 11.77           | 5.06 | 0.30                            | 32.2  | 46.0  |
| 674   | 0.68                          | 7.61                          | 10.38                         | 0.54                           | 0.07                          | 7.07           | 13.64           | 5.06 | 0.23                            | 32.6  | 51.2  |
| 726   | 0.91                          | 7.73                          | 12.14                         | 0.36                           | 0.26                          | 9.62           | 16.44           | 4.83 | 0.08                            | 30.5  | 61.4  |
| 780   | 1.06                          | 5.74                          | 14.56                         | 0.18                           | 0.71                          | 12.76          | 22.27           | 4.94 | 0.03                            | 20.5  | 85.2  |

S<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> – селективность образования пропилена.

K<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> – конверсия пропана.

**Таблица 2**  
**Температурная зависимость конверсии пропана и концентрации образовавшихся продуктов (моль %) при окислении смеси состава  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$**

| T, °C | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CO   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O | K <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , % | K <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> , % | Δ[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|------|---------------------------------|---|---|-----------------------------------|
| 485   | 0.45                          | 5.76                          | 0.41                           | 0.03                          | 0.94           | 5.23            | 4.54 | 0.91                            | 8.7   | 1.97  | 19.1                              |
| 538   | 0.76                          | 6.64                          | 0.48                           | 0.10                          | 1.62           | 6.71            | 5.35 | 0.77                            | 8.9   | 2.44  | 19.6                              |
| 574   | 1.06                          | 7.12                          | 0.54                           | 0.15                          | 2.45           | 7.79            | 5.50 | 0.91                            | 8.9   | 2.83  | 19.6                              |
| 622   | 1.35                          | 7.83                          | 0.62                           | 0.18                          | 3.86           | 10.29           | 5.65 | 0.74                            | 9.3   | 3.54  | 20.5                              |
| 674   | 1.80                          | 8.62                          | 0.58                           | 0.27                          | 5.10           | 11.77           | 6.59 | 0.68                            | 11.3  | 3.88  | 24.8                              |
| 726   | 2.26                          | 9.04                          | 0.39                           | 0.64                          | 8.20           | 15.39           | 6.82 | 0.36                            | 12.0  | 4.80  | 26.3                              |
| 777   | 2.64                          | 7.65                          | 0.18                           | 1.29                          | 12.27          | 21.06           | 6.59 | 0.03                            | 13.6  | 6.41  | 29.9                              |

Как видно из сопоставления данных табл. 1 и 2, в присутствии этилена конверсия пропана снижается. Хотя качественный состав продуктов реакции окисления пропана в присутствии и в отсутствие этилена одинаков, этилен существенно влияет на соотношение углеродсодержащих продуктов реакции. При добавлении этилена в исходную реагирующую смесь выходы пропилена, бутана и бутенов увеличиваются. Следует отметить, что как в присутствии, так и в отсутствие этилена в исходной смеси выходы таких кислородсодержащих продуктов, как метиловый спирт, уксусный альдегид, формальдегид, пренебрежимо малы. С повышением температуры конверсия как пропана, так и этилена закономерно увеличивается.

Поскольку при окислении пропана этилен является одним из продуктов реакции, представлялось интересным подобрать такой состав смеси, при котором в ходе процесса расход этилена на образование продуктов реакции компенсировался бы его образованием при конверсии пропана. В этом случае при циклической организации процесса с промежуточным

выделением продуктов (за исключением этилена) не было бы необходимости вводить этилен в исходную смесь, поскольку его постоянное присутствие обеспечивалось бы за счёт окисления более дешёвого пропана.

Нами экспериментально было показано, что смесь с мольным отношением  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4.5:8:1$  обеспечивает вышеуказанное условие, т.е. при окислении такой смеси при выбранных нами условиях концентрации этилена до и после реакции практически одинаковы. Этот результат демонстрируется данными табл. 3.

Таблица 3

Температурная зависимость конверсии пропана и концентрации образовавшихся продуктов (моль %) при окислении смеси состава  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4.5:8:1$

| 9   | $C_2H_6$ | $C_2H_4$ | $C_3H_6$ | $C_4H_{10}$ | $C_4H_8$ | $H_2$ | $CH_4$ | $CO$ | $C_2H_4O$ | $K_{C_3H_8}, \%$ | $S_{C_3H_6}, \%$ |
|-----|----------|----------|----------|-------------|----------|-------|--------|------|-----------|------------------|------------------|
| 492 | 0.18     | 32.6     | 4.01     | 0.45        | 0        | 0.30  | 2.73   | 1.97 | 0.30      | 12.6             | 54.5             |
| 523 | 0.30     | 32.4     | 4.86     | 0.51        | 0        | 0.44  | 3.38   | 2.30 | 0.35      | 16.9             | 52.0             |
| 567 | 0.45     | 32.1     | 5.73     | 0.59        | 0.08     | 1.09  | 4.95   | 2.30 | 0.47      | 20.7             | 52.7             |
| 625 | 1.07     | 32.6     | 7.29     | 0.70        | 0.08     | 2.21  | 7.07   | 2.97 | 0.61      | 28.9             | 51.2             |
| 673 | 1.65     | 32.1     | 8.21     | 0.64        | 0.15     | 3.70  | 9.20   | 3.18 | 0.45      | 35.1             | 50.2             |
| 728 | 1.88     | 32.4     | 8.77     | 0.52        | 0.50     | 7.48  | 13.27  | 3.62 | 0.18      | 46.1             | 47.8             |
| 768 | 2.11     | 31.7     | 7.42     | 0.23        | 0.85     | 10.84 | 19.29  | 3.85 | 0         | 59.0             | 38.3             |

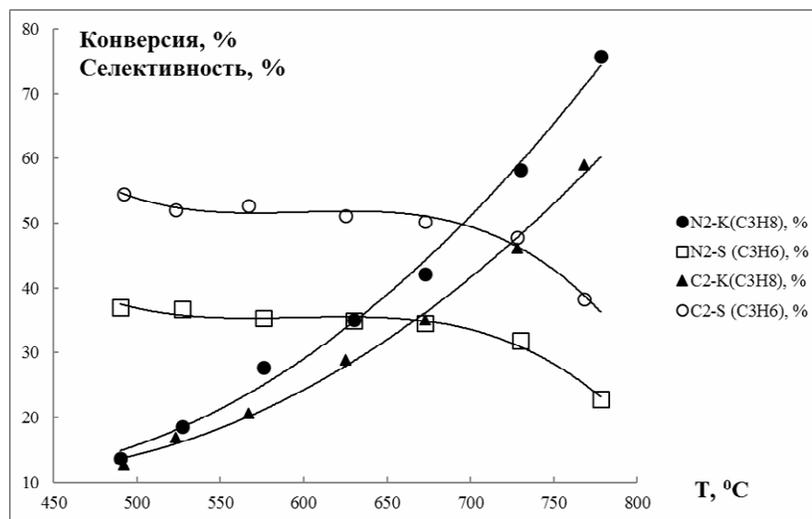


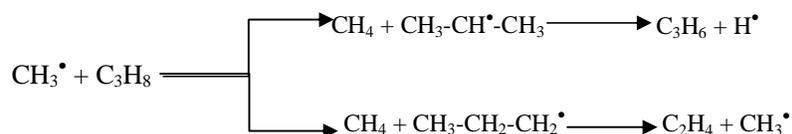
Рис. 3. Температурная зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена при окислении смесей состава  $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 4.5:8:1$  и  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4.5:8:1$ . P = 660 Торр,  $\tau = 4.5$  с.

На рис. 3 представлена температурная зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена при окислении смесей состава  $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$  и  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5:8:1$ .

Как видно из представленных данных, с повышением температуры происходит увеличение конверсии пропана и выхода таких продуктов реакции, как этилен, этан, бутилен, метан и водород, а выход пропилена и бутана проходит через максимум. Причём максимальные концентрации указанных веществ достигаются при разных температурах, что вполне естественно, так как они образуются в результате различных стадий сложного свободно-радикального процесса.

Снижение концентрации бутана и увеличение концентрации бутилена начинаются приблизительно при одной и той же температуре (табл. 3). Этот факт свидетельствует о взаимосвязи процессов образования и расхода этих соединений.

Рост выхода метана и этилена можно рассматривать как результат превращения пропана по следующей схеме реакции:



При этом состав продуктов определяется конкуренцией реакций отрыва атома водорода метильными радикалами от первичной и вторичной С-Н связей молекулы пропана.

С повышением температуры снижение концентрации пропилена после максимума, очевидно, объясняется тем, что скорость его расхода в результате последующего окисления начинает превосходить скорость образования.

Важный результат этой работы заключается в том, что при определённых условиях концентрации этилена до и после реакции практически одинаковы, а расходуется только более доступный и дешёвый углеводород пропан, т.е. этилен в этом процессе выступает в качестве гомогенного катализатора окислительного превращения пропана в пропилен. Таким образом, в результате процесса с высоким выходом образуются пропилен, а также такие ценные продукты, как бутилены и оксид этилена.

Как показывают результаты, представленные на рис. 3, хотя конверсия пропана в смеси, содержащей этилен, ниже конверсии пропана в смеси с азотом, селективность образования пропилена в присутствии этилена заметно выше.

При температурах до 943 К селективность образования пропилена в обеих смесях изменяется незначительно. Но дальнейшее повышение температуры при увеличении конверсии пропана приводит к их синхронному снижению. Снижение селективности образования пропилена, по всей вероятности, объясняется тем, что с повышением температуры увеличива-

ետյա կապը քան թանձրացումը, այնպես, որ արագացնում է քիմիական ռեակցիաների արագությունը և ավելի ծանր օլեֆինների ստացման աղբյուր

ետյա կապը քան թանձրացումը, այնպես, որ արագացնում է քիմիական ռեակցիաների արագությունը և ավելի ծանր օլեֆինների ստացման աղբյուր

ետյա կապը քան թանձրացումը, այնպես, որ արագացնում է քիմիական ռեակցիաների արագությունը և ավելի ծանր օլեֆինների ստացման աղբյուր

<sup>1</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА

e-mail: tavadyan@ichph.sci.am; narek-poghosyan@mail.ru

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

**Н. М. Погосян, С. Д. Арсентьев, В. С. Арутюнов,  
академик Л. А. Тавадян**

### **Сопряжённое окисление лёгких углеводородов как источник получения пропилена и более тяжёлых олефинов**

Экспериментально показано, что окислительное превращение смесей метана с этиленом, метана с пропаном, а также пропана с этиленом может служить источником пропилена. При этом в случае пропан-этиленовых смесей процесс может быть организован так, что этилен в нём практически не расходуется, т.е. фактически выступает в роли катализатора образования пропилена, что открывает возможность создания высокоселективного процесса получения пропилена непосредственно из пропана.

**Ն. Մ. Պողոսյան, Ս. Դ. Արսենտև, Վ. Ս. Հարությունով,  
ակադեմիկոս Լ. Ա. Թավադյան**

### **Թեթև ածխաջրածինների գոլգորդված օքսիդացումը՝ որպես պրոպիլենի և ավելի ծանր օլեֆինների ստացման աղբյուր**

Փորձնականորեն ցույց է տրվել, որ մեթանի ու էթիլենի, մեթանի ու պրոպանի, ինչպես նաև պրոպանի ու էթիլենի խառնուրդների օքսիդային փոխարկումը կարող է ծառայել որպես պրոպիլենի ստացման աղբյուր: Պրոպանի ու էթիլենի խառնուրդի դեպքում պրոցեսը կարելի է կազմակերպել այնպես, որ դրանում էթիլենը գործնականում չծախսվի, այսինքն՝ փաստորեն այն հանդես է գալիս պրոպիլենի առաջացման կատալիզատորի, դերում ինչը հնարավորություն է ընձեռում իրականացնելու անմիջապես պրոպանից պրոպիլենի ստացման բարձր ընտրողականությամբ գործընթաց:

**N. M. Poghosyan, S. D. Arsentev, V. S. Arutyunov,  
academician L. A. Tavadyan**

### **The Conjugated Oxidation of Light Hydrocarbons as a Source of Propylene and Higher Olefines Production**

It has been experimentally shown that the processes of noncatalytic oxidative conversion of methane-ethylene, methane-propane as well as propane-ethylene mixtures may serve as a new effective method for propylene and higher olefines production. At

this, the process of conversion of propane-ethylene mixtures can be arranged in such a manner that the ethylene will not be noticeably consumed, i.e., it will actually act as a propylene formation catalyst. This arrangement opens up a possibility to design a selective process for producing propylene directly from propane.

### Литература

1. *Weitkamp J., Raichle A., Traa Y., Rupp M., Fuder F.* – Chem. Commun. 2000. №5. P. 403.
2. *True W. R.* – O&GJ. 2012. Jul. 2, P. 78
3. *Craig R.G., Penny S.J., Schwartz W.A.* – Oil Gas J., Techn. 1983. V. 81. № 30. P. 161
4. *Арутюнов В. С., Крылов О. В.* – Успехи химии. 2005. Т. 74. Вып. 3. С. 1216.
5. *Погосян М. Дж.* – Хим. журнал Армении. 2006. Т. 59. № 1. С. 12
6. *McEnally C.S., Pfefferle L.D., Atakan B., Kohse-Hoinghaus K.* – Prog. En. Comb. Sci. 2006. V. 32. P. 247
7. *Погосян Н. М., Погосян М. Дж., Арсентьев С. Д., Тавадян Л. А., Арутюнов В. С.* – Хим. журнал Армении. 2015. Т. 68. № 1. С. 11
8. *Погосян Н. М., Погосян М. Дж., Арсентьев С. Д., Стрекова Л. Н., Тавадян Л. А., Арутюнов В. С.* – Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 29–34
9. *Погосян Н. М., Погосян М. Дж.* – Хим. журнал Армении. 2009. Т. 62. № 3-4. С. 316-323.
10. *Mackie J.C., Smith J.G., Nelson P.F., Tyler R.J.* – Energy & Fuels 1990. 4. P. 277.
11. *Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С.* – Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413.