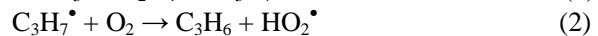


Ранее было показано, что переход от традиционного термического пиролиза пропана к его окислительному пиролизу позволяет значительно повысить выход пропилена [7, 8]. Интересные результаты были также получены при совместном окислении этилена с метаном [9], а также пропана с метаном [5], которые показали 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 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 $Q = 30$ см³/мин). Анализ метана, водорода, кислорода и монооксида углерода проводили на колонке с молекулярными ситами 5А ($l = 3$ м, $d = 3$ мм, $Q = 30$ см³/мин.), а разделение пропилена, этилена и этана – на колонке с силикагелем ($l = 3$ м, $d = 3$ мм, $Q = 30$ см³/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 С₃-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 $\text{CH}_4 : (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{N}_2) : \text{O}_2 = 4 : 2 : 1$. 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

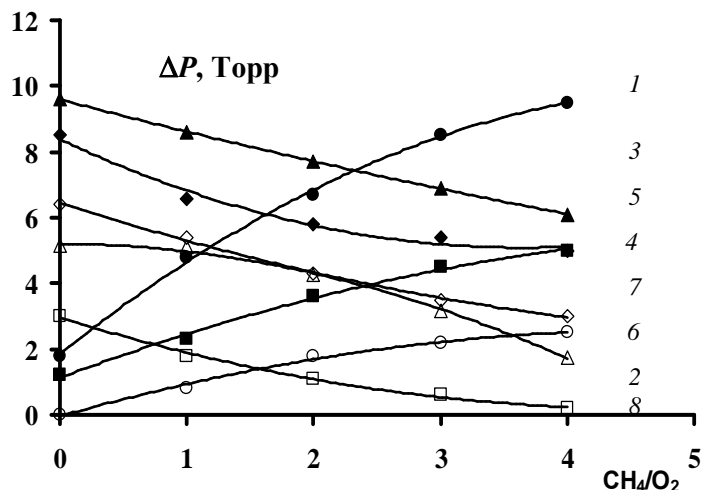


Рис. 1. Влияние содержания метана в реакционной смеси на состав продуктов сопряжённого окисления метана с этиленом при $T=893\text{ K}$, $(CH_4+N_2):C_2H_4:O_2 = 4:2:1$. 1 – C_3H_6 (●), 2 – H_2 ($\times 10^{-1}$) (Δ), 3 – CO ($\times 10^{-1}$) (\blacktriangle), 4 – C_2H_6 (\blacksquare), 5 – $\Delta[C_2H_4]$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

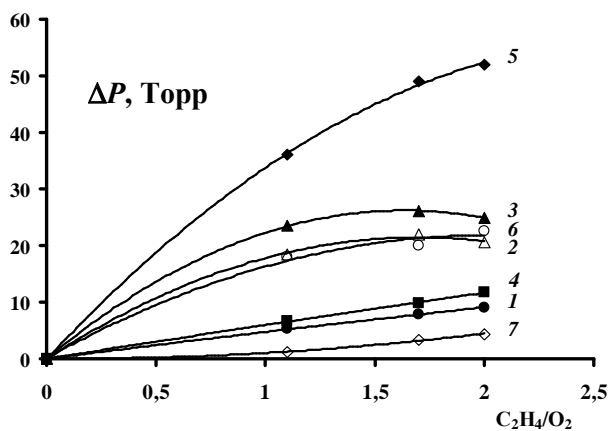


Рис. 2. Влияние содержания этилена в реакционной смеси на состав продуктов сопряжённого окисления метана с этиленом при $T=893\text{ K}$, $CH_4:(C_2H_4+N_2):O_2 = 4:2:1$. 1 – C_3H_6 (●), 2 – H_2 (Δ), 3 – CO (\blacktriangle), 4 – C_2H_6 ($\times 3$) (\blacksquare), 5 – $\Delta[C_2H_4]$ (◆), 6 – $\Delta[CH_4]$ (\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 ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	H ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄ O	S _{C₃H₆} , %	K _{C₃H₈} , %
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_{C₃H₆} – селективность образования пропилена.

K_{C₃H₈} – 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 ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	H ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄ O	K _{C₂H₄} , %	K _{C₃H₈} , %	Δ[C ₂ H ₄]
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

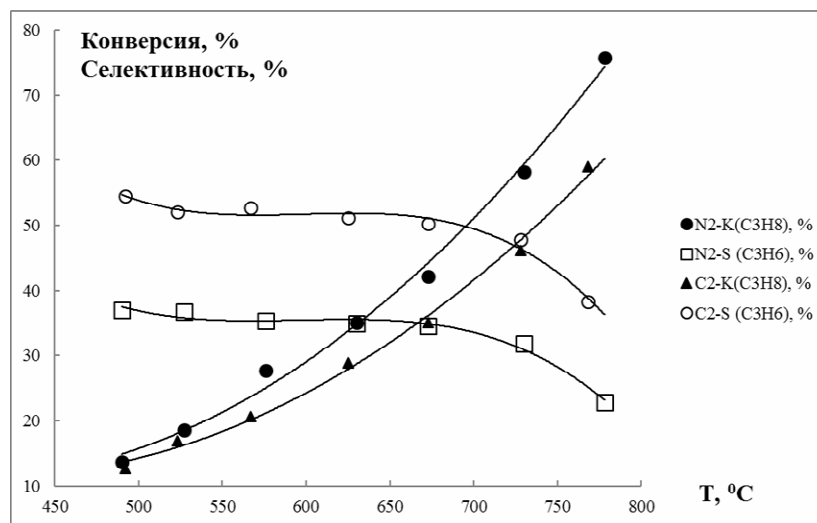


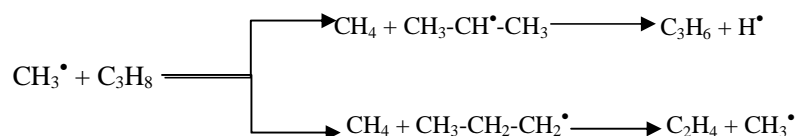
Рис. 3. Температурная зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена при окислении смесей состава $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 4.5:8:1$ и $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4.5:8:1$. $P = 660$ Торр, $\tau = 4.5$ с.

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-

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.