

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.126+542. 943

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАНА**

М. Дж. ПОГОСЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 III 2005

Изучено влияние метана на процесс высокотемпературного превращения пропана в двухсекционном реакторе из кварцевого стекла в проточных условиях. Исследованы закономерности накопления основных продуктов реакции окисления пропана в опытах без участия и с участием метана. Показано, что введение в реакционную смесь метана способствует образованию пропилена. При этом промотирующее действие существенно при высоких температурах ($T > 853\text{K}$). Метан одновременно замедляет суммарный процесс окисления, т.е. приводит к снижению интенсивности превращения пропана. Аналогичные результаты получены и при термическом крекинге пропана в присутствии метана. В этой реакции также наблюдалось повышение концентрации пропилена в продуктах реакции и снижение степени превращения пропана в присутствии метана по сравнению с процессом крекинга, где метан заменен тем же количеством азота. Специальными экспериментами показано, что метан значительно способствует образованию пропилена и при окислении этилена. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод, что в целом механизм действия метана и образующихся из него радикалов одинаков при окислительном и крекингвом режимах превращения пропана, а также в процессе окисления этилена.

Рис.3, библиографические ссылки 13.

Внимание исследователей привлекли реакции окислительного дегидрирования, открывающие новые пути получения олефиновых мономеров из соответствующих насыщенных углеводородов [1,2]. В связи с этим ранее проводились эксперименты по получению пропилена, а также совместного получения этилена и пропилена из пропана в окислительном режиме, без применения катализаторов. Были найдены оптимальные условия реакции для получения с высокой селективностью пропилена из пропана [3]. Вместе с этим был

предложен также новый способ получения пропилена и этилена путем окислительного превращения пропана [4].

Известно, что на скорость превращения углеводорода в олефины существенное влияние оказывают добавки некоторых веществ, распадающихся с образованием свободных радикалов или облегчающих возникновение свободных радикалов в реакционной системе. В литературе отмечены факты ускорения реакций превращения парафинов при добавлении в реакционную смесь малых количеств кислорода [5], йода [6], окислов азота [7], а также замедления реакции теми же веществами и олефинами [8].

Как видно, добавки одних и тех же веществ в зависимости от условий протекания реакции, а также их количества и природы реагентов могут оказывать как ускоряющее, так и замедляющее действие на ход реакции. Имеющиеся данные по влиянию различных радикалообразующих добавок на превращение парафинов относятся, как правило, к разным условиям реакции, что может быть причиной наблюдавшегося противоположного действия некоторых из этих веществ.

Направление превращения углеводородов зависит от природы добавок: часть из них приводит к увеличению выхода продуктов дегидрирования, а другие – к весоному возрастанию количества продуктов крекинга. Это может быть объяснено тем, что изменение избирательности реакции связано с влиянием введенного вещества и образующихся при этом радикалов на скорости отдельных стадий суммарного процесса, ведущих к образованию тех или иных продуктов. Предполагается, что сущность окислительного дегидрирования сводится к тому, что отщепление молекулы водорода от дегидрируемой молекулы по брутто-реакции



происходит под воздействием окислителя, химически связывающего водород. В результате этой реакции образуется вода, если дегидрирование происходит по реакции углеводорода с кислородом, и йодистый водород, если дегидрирующим агентом является йод и т. д. Таким образом, окислительное дегидрирование позволяет значительно повысить выход продуктов дегидрирования, смещая равновесие реакции (1) в сторону образования олефинов, тогда как при обычном дегидрировании выход ограничивается равновесием.

В литературе отсутствуют сведения о влиянии метана на процесс высокотемпературного окислительного превращения пропана. Этот вопрос актуален с точки зрения как детализации механизма реакции, так и нахождения новых путей повышения селективного превращения

пропана в пропилен. При этом также учитывалось, что метан является доступным и сравнительно дешевым углеводородным сырьем.

Целью настоящей работы является исследование влияния метана на реакцию окислительного превращения пропана в пропилен.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эксперименты проводились в струевых условиях, в двухсекционном реакторе из кварцевого стекла [9]. Схема установки для осуществления поставленной задачи представлена на рис. 1. Длина и диаметр в первой (1) и во второй (2) секциях реактора составляли: $l_1=25$, $l_2=13$, $d_1=d_2= 5,8$ см, соответственно. Секции реактора соединены друг с другом узкой перемычкой ($l_n=1,5$, $d_n=0,8$ см) с целью изолирования процесса, протекающего в первой и во второй секциях. Реактор снабжен боковым и торцевым штуцерами, через которые выводились термопарные зонды, заранее пассивированные борной кислотой. Посредством них отбирались также пробы для анализа молекулярных продуктов реакции. Герметичность реактора при этом не нарушалась. Газовая смесь подавалась в реактор из баллонов последовательно через реометры и смесители. В первой секции осуществлялась подготовка газовой смеси к реакции, которая протекала во второй секции. Обе секции подогревались раздельно. Опыты проводились со смесями следующих объемных составов: $\text{CH}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=8:1:1$; $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=8:1:1$; $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:9$; $\text{CH}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=8:1:1$ при временах контакта во второй секции $\tau_k=18$ с. Во всех экспериментах поддерживалось атмосферное давление. Температура в первой секции реактора поддерживалась постоянной и составляла 520 К, а во второй – варьировалась в интервале 830-1070 К. До помещения в печь реактор промывался бихромовой смесью, после чего многократно дистиллированной водой и далее высушивался.

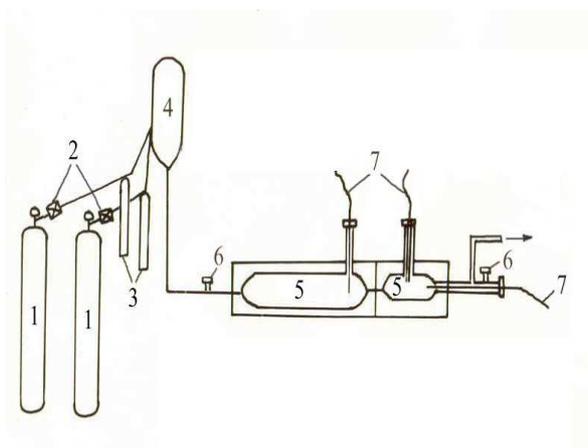


Рис. 1. Схема установки: 1 – баллоны исходных газов; 2 – металлические вентили тонкой регулировки; 3 – масляные реометры; 4 – смеситель; 5 – реактор; 6 – штуцеры для отбора газов для анализа; 7 – термопары.

Количественный анализ реагирующих веществ и продуктов реакции проводился хроматографически. Разделение метанола, ацетальдегида, оксида углерода (IV), этилена, оксида этилена осуществляли с помощью колонки, заполненной полисорбом-I. Разделение метана, кислорода и оксида углерода (II) проводилось с использованием колонки, заполненной молекулярными ситами 5А, а разделение пропана, пропилена и этана – с помощью колонки с силикагелем. Температура всех колонок составляла 365 К. В качестве детектора использовался катарометр.

Для того, чтобы выяснить, как влияет метан на реакцию окислительного превращения пропана, вначале проводился эксперимент с исходным объемным составом $N_2:C_3H_8:O_2=8:1:1$, а затем с составом $CH_4:C_3H_8:O_2=8:1:1$, где азот заменен на метан.

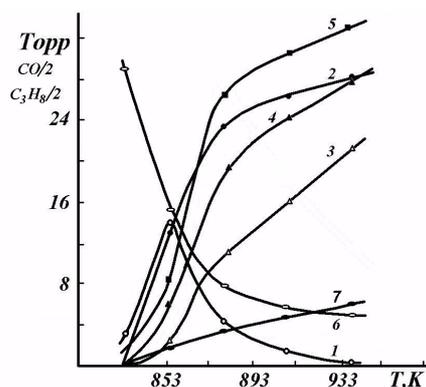


Рис. 2. Температурная зависимость расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции высокотемпературного окисления смеси состава $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 8 : 1 : 1$. 1 – C_3H_6 ; 2 – C_2H_4 ; 3 – H_2 ; 4 – CH_4 ; 5 – CO ; 6 – C_3H_8 ; 7 – CO_2 .

Было установлено, что основными продуктами превращения являются пропилен, этилен, метан, водород и оксид углерода (II). В небольших количествах образуются также оксид углерода (IV), этан, метанол и ацетальдегид. Экспериментальные данные, полученные во всех опытах без добавок и с добавками метана, приведены на рис. 2 и 3, из которых следует, что расход пропана в присутствии метана при температуре 933 К уменьшается в 1,5 раза по сравнению с экспериментами, когда вместо метана в реакционную смесь вводили азот. При этом качественный состав продукта в обоих случаях одинаков, однако введение метана существенно изменяет характер процесса. Это проявляется как в различии температурной зависимости концентрации компонентов реакции, так и в существенном отличии количественного состава продуктов. В продуктах особенно заметно повышается концентрация кислородсодержащих соединений (ацетальдегид, метанол, оксид этилена) и этана. В случае замены метана на азот в реагирующих

смесях количество вышеприведенных соединений незначительно, вследствие чего на рис. 2 они не приведены.

Из данных рис. 2 следует также, что зависимость концентрации пропилена от температуры проходит через ярко выраженный максимум (при $T=853$ К) и достигает практически нулевого значения при температуре 938 К. При этом концентрация этилена и метана (соответственно кр. 2 и 4 рис. 2) резко возрастают до температуры 878 К, после чего темп роста с повышением температуры замедляется.

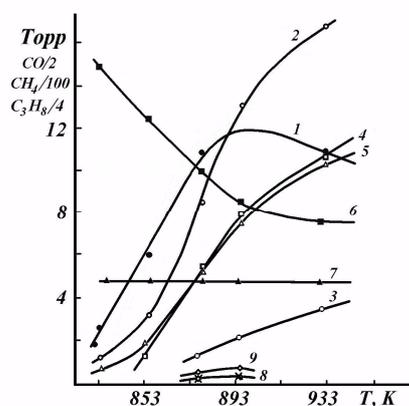


Рис. 3. Температурная зависимость расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции высокотемпературного окисления смеси состава $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 8 : 1 : 1$. 1 – C_3H_8 ; 2 – C_2H_4 ; 3 – C_2H_6 ; 4 – CO ; 5 – H_2 ; 6 – C_3H_8 ; 7 – CH_4 ; 8 – CH_3OH , CH_3CHO ; 9 – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Иная картина наблюдается при введении метана в исходную смесь (рис. 3). Здесь зависимость концентрации пропилена в реакционной смеси от температуры характеризуется слабо выраженным максимумом (рис. 3, кр. 1) при $T=893-903$ К. При этом положение максимума, в отличие от экспериментов со смесью, не содержащей метан, смещено в сторону более высоких температур на $40-50^\circ$, и с дальнейшим повышением температуры до 938 К концентрация пропилена убывает заметно медленнее, оставаясь довольно высокой.

Одним из возможных объяснений этого факта заключается в том, что метан и образующиеся из него свободные радикалы влияют на скорость отдельных стадий суммарного процесса, ведущих к образованию пропилена и изменению характера процесса окисления. Концентрация метана в зависимости от температуры реакции заметно не меняется (рис.3, кр. 7). Это, по-видимому, связано с тем, что скорости образования метана из пропана и его расхода по ходу реакции близки по значению. Как отмечалось выше, степень превращения пропана в присутствии метана уменьшается. Это может быть объяснено тем, что при добавлении метана в реакционную смесь концентрация пропилена в течение реакции остается высокой, что и приводит к торможению процесса окисления пропана [8].

Во всех случаях, как и ожидалось, концентрации промежуточных кислородсодержащих продуктов очень низки. Это связано с тем, что при высокой температуре равновесие реакции



смещено в сторону образования алкильных радикалов, т.е. концентрация RO_2 уменьшается [10]. В результате концентрации кислородсодержащих промежуточных продуктов, образующихся в реакции с участием пероксидных радикалов, убывают.

Однако в продуктах реакции, в случае, когда в составе реагирующей смеси присутствует метан, концентрации кислородсодержащих продуктов и этана сравнительно высоки (рис. 2 и 3). Это может быть связано с тем, что в присутствии метана концентрация алкильных радикалов R в реакции увеличивается, тем самым смещая равновесие второй реакции в сторону образования алкилпероксидных радикалов, следовательно, и к увеличению концентрации указанных веществ. Высокая концентрация радикалов, включая R , в реакционной системе приводит также к возрастанию образования C_2H_6 :



При этом действие метана более весомо при высоких температурах (870-895K), т.к. энергия связи $C-H$ в молекуле метана превышает энергию связей $C-H$ и $C-C$ в молекуле пропана на 7-20 ккал/моль [11], что и объясняет появление вышеприведенных продуктов при указанных температурах.

Представлялось интересным также исследовать влияние метана на процесс термического крекинга пропана. С этой целью проводились опыты со смесями объемных составов $C_3H_8:N_2=1:9$ и $CH_4:C_3H_8:N_2=8:1:1$. Результаты опытов без участия метана показывают, что температурная зависимость концентрации пропилена также характеризуется максимумом (при температуре 1043 K). Аналогичные результаты по влиянию метана на процесс окисления пропана получаются и при термическом крекинге пропана в присутствии метана. Действительно, из опытов следует, что во всем температурном интервале реакций крекинга максимум на кривой зависимости концентрации пропилена от температуры исчезает, концентрация метана остается почти неизменной, а интенсивность процесса ослабевает. В частности, из сравнения экспериментальных данных, полученных в опытах без участия метана, следует, что температура начала крекинга в присутствии метана на 50° выше, чем в присутствии азота. Так же, как и в случае, когда в реакционной смеси присутствует кислород, здесь при замене азота на метан характер температурной зависимости концентрации пропилена меняется. В случае наличия азота в реакционной смеси обе зависимос-

ти проходят через максимум, тогда как при наличии метана, вплоть до температуры 1070 К максимум не наблюдается. Эти результаты объясняются аналогичным образом, как и в случае окислительного превращения смеси метана и пропана. Это обстоятельство объясняется тем, что при окислении метана и пропана образуются радикалы, приводящие к увеличению концентрации пропилена. С этой целью более детально проанализированы температурные зависимости концентраций компонентов реакционной смеси.

Из приведенных на рис. 2 данных видно, что на кривых температурных зависимостей концентрации этилена и метана (соответственно кр. 2 и 4) при температуре 878 К наблюдается излом, после чего идет замедление роста их концентрации с повышением температуры. Это связано с увеличением роли реакции, приводящей к их расходованию с повышением температуры. Одновременно при этой температуре наблюдается излом и на кривой температурной зависимости концентрации пропилена, где идет замедление падения текущей концентрации пропилена.

Из этого можно предположить, что образование пропилена связано с расходом метана и этилена. Действительно, окисление пропана в присутствии метана приводит к увеличению концентрации пропилена. С целью доказательства образования пропилена из этилена и метана были проведены эксперименты, в которых изучалось превращение смеси $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$ в пропилен в окислительном режиме. Было установлено, что количество пропилена, получаемого в опыте с участием метана, в 3-3,5 раза больше по сравнению с опытом, где метан заменен тем же количеством азота. Таким образом, можно заключить, что метан способствует образованию пропилена не только в режимах окислительного и термического превращения пропана, но и в процессе окисления этилена. Из этих данных следует, что добавлением метана в реакционную смесь можно стимулировать процесс газофазного окисления предельных углеводородов с целью получения пропилена без применения катализаторов.

Предполагаемый механизм образования пропилена при совместном превращении метана и пропана в окислительном режиме можно представить приведенными ниже уравнениями. В них роль кислорода сводится к образованию метильного радикала из метана. Этот механизм ранее был частично проанализирован в работе [12].



Последующая реакция метильного радикала с этиленом приводит к образованию пропильного радикала с дальнейшим превращением последнего в целевой продукт – пропилен.



Эта схема реакций позволяет объяснить промотирующее действие метана на выход пропилена при высоких температурах (выше 870 К) и в отсутствие такого влияния при низкой температуре (рис.3). С повышением температуры интенсифицируется реакция (4), приводящая к образованию метильного радикала. Это, в свою очередь, приводит к смещению равновесия реакции (5) в сторону образования пропильного радикала. В результате возрастают скорости реакций (6) и (7), приводящие к росту концентрации пропилена в реакционной смеси. Более детально механизм образования пропилена из пропана обсужден в работе [13].

Кроме того, в этих условиях могут протекать и побочные реакции глубокого окисления и крекинга пропилена, которые приводят к уменьшению его выхода.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: в присутствии метана скорость превращения пропана уменьшается как в окислительном режиме, так и при термическом разложении; метан способствует образованию пропилена как в режиме окисления и термического разложения пропана, так и при окислении этилена.

ՄԵԹԱՆԻ ՄԱՍՆԱԿՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Զ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Հետազոտվել է մեթանի ազդեցությունը պրոպանի բարձր ջերմաստիճանային փոխարկման պրոցեսի վրա երկսեկցիոն կվարցե ռեակտորում, շիթային պայմաններում: Մեթանի առկայության ու բացակայության պայմաններում իրականացված փորձերում ուսումնասիրվել են պրոպանի օքսիդացման ռեակցիաների հիմնական արգասիքների կուտակման օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ մեթանի ռեակցիոն խառնուրդ մտցնելը նպաստում է պրոպիլենի առաջացմանը: Ընդ որում մեթանի դրական ազդեցությունը զգալի է դառնում բարձր ջերմաստիճանում ($T > 850 \text{ K}$): Մեթանը միաժամանակ դանդաղեցնում է օքսիդացման գումարային պրոցեսը, այսինքն՝ բերում է պրոպանի փոխարկման խորության փոքրացման: Նմանատիպ տվյալներ գրանցվել են նաև պրոպանի թերմիկ կրեկինգի հետազոտման ժամանակ: Այստեղ նս նկատվել է մեթանի մասնակցությամբ ռեակցիայի արգասիքներում պրոպիլենի կոնցենտրացիայի մեծացում և պրոպանի փոխարկման աստիճանի փոքրացում համեմատած կրեկինգի պրոցեսի հետ, որտեղ մեթանը փոխարինվել է նույն քանակի ազոտով: Հատուկ փորձերով ցույց է տրվել, որ մեթանը զգալի չափով նպաստում է պրոպիլենի առաջացմանը նաև էթիլենի օքսիդացման պրոցեսում: Մտազված փորձնական տվյալների հիման վրա

էզրակացությունն է արվել, որ մեթանի և նրանից ստացված ռադիկալների ազդեցության մեխանիզմը նույնն է ինչպես պրոպանի փոխարկման օքսիդացման ու կրեկինգային պրոցեսներում, այնպես էլ էթիլենի օքսիդացման պայմաններում:

OXIDATIVE TRANSFORMATION OF PROPANE TO PROPYLENE IN THE PRESENCE OF METHANE

M. J. POGOSYAN

The influence of methane on the process of high-temperature transformation of propane in two-sectional reactor (made of quartz glass) in flow conditions was studied. Regularities of accumulation of propane oxidation reaction main products in experiments with and without methane were investigated. It was shown that methane introduction into the reactive mixture facilitates propylene formation. In this case methane promoting action is essential at high temperatures ($T > 853$ K). Simultaneously methane reduces the over-all rate of oxidation process, i.e. leads to reducing the propane transformation extent. Analogous results are obtained during thermal cracking of propane in the presence of methane. In this reaction increasing of propylene concentration in reaction products was also observed and decreasing of propane transformation extent in the presence of methane in comparison with cracking process, where methane was substituted by the same quantity of nitrogen. It was shown in special experiments that methane significantly facilitates the propylene formation during ethylene oxidation. On the basis of obtained experimental data the conclusion was made that whole mechanism of action of methane and radicals, forming from it is the same both in oxidative and cracking modes of propane transformation, as well as in the process of ethylene oxidation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Скарченко В.К.* // Успехи химии, 1968, т.37, с.3.
- [2] *Лукьянов П.И., Басистов А.К.* Окислительный пиролиз углеводородов, 1982, с.212.
- [3] *Манташян А.А., Погосян М.Дж.* // А.с. №1348329, 1987.
- [4] *Погосян М.Дж., Алхазян К.Г., Манташян А.А.* // А.с. №1768570, 1992.
- [5] *Полторац В.А., Воеводский В.В.* // Журнал физической химии, 1961, т. 35, №1, с. 176.
- [6] *Скарченко В.К., Кузмичев С.П., Красавцев И.И.* // Укр. хим. ж., 1973, т. 39, №6, с. 584.
- [7] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958, 686 с.
- [8] *Степухович А.Д.* Химическая кинетика и цепные реакции. М., Наука, 1966, с. 341.
- [9] *Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, №5, с. 789.
- [10] *Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A., Vedeneev V.I., Teidboim M.A.* // Jour. Chem. Kin., 1982, v.14, p.1231.
- [11] *Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. / Справочник, М., Изд. АН СССР, 1962.
- [12] *Погосян М.Дж.* // Сб. тезисов симпозиума “Химическая наука Армении на пороге XXI века”, Ереван, 2000, с.186.
- [13] *Davis S.G, Law C.K, Wang. H.* // Combustion and Flame, 1999, v.119, №4, p.375.