

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3–4, 2008 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.313.3

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО
ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ НАЧАЛЬНЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ И СКОРОСТИ ПОТОКА

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2

E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 12 XII 2007

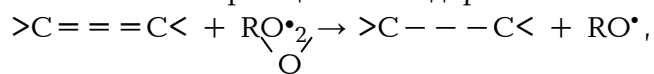
Изучено эпексидирование этилена, инициированное реакцией термического газифазного окисления метана. Эксперименты проводились в струевых условиях в двухсекционном реакторе. Показано, что при окислении метана в 1 секции реактора и подаче этилена во 2 секцию эпексидирование происходит с участием пероксидных радикалов, генерируемых в реакции окисления метана. Установлено, что зависимости скорости накопления оксида этилена от соотношения реагентов и скорости подачи метан-кислородной смеси проходят через максимум, что свидетельствует о протекании во второй секции реакции эпексидирования: $C_2H_4 + RO_2 \rightarrow C_2H_4O + RO$.

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 22.

Известно, что в процессах термического газифазного окисления простейших олефинов – этилена и пропилена, образуются алкилпероксидные радикалы RO_2 , концентрация которых превышает 10^{14} *част/см³* [1-3]. При определенных условиях наблюдается также образование гидропероксидных радикалов HO_2 [4]. Используя метод замораживания радикалов в сочетании со спектроскопией ЭПР [5], авторы [6-9] на примере этилена и пропилена показали, что при окислении систем, содержащих непредельные углеводороды, наблюдается линейная связь между

скоростью накопления оксидов олефинов и произведением концентраций олефина и пероксидных радикалов, что соответствует закону $W = k[C_nH_{2n}][RO_2]$ (1).

Из приведенных данных следует, что основной реакцией пероксидных радикалов в процессах окисления этилена и пропилена является реакция эпексидирования:



в результате которой образуются оксид олефина и более активный алкоксильный радикал RO.

Экспериментально измеренные константы скорости эпексидирования этилена и пропилена определяются следующими выражениями [6-10]:

$$k_{C_2H_4O} = 0,97 \times 10^{11} \times 10^{-13760/RT} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$$

$$k_{C_3H_6O} = 1,86 \times 10^{11} \times 10^{-11750/RT} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Указанные значения констант скорости эпексидирования получены в условиях, когда в реакционной среде преобладают метилпероксидные радикалы CH_3O_2 . Константы скорости эпексидирования радикалами RCO_2 , полученные в [11, 12], значительно выше, поскольку эти радикалы отличаются более высокой эпексидирующей способностью по сравнению с алкилпероксидными радикалами [12, 13]. Эти данные хорошо согласуются с результатом работы [14].

Таким образом, в настоящее время можно считать, что эпексидирование олефинов при их термическом газофазном окислении осуществляется с участием алкилпероксидных радикалов. Высокие концентрации этих частиц возникают при окислении парафиновых углеводородов [15-20]. Очевидно, что при сопряженном окислении парафиновых и олефиновых углеводородов могут реализоваться благоприятные условия для получения эпексидных соединений. Такой вывод подтверждается полученными нами экспериментальными данными по сопряженному окислению этилена с этаном [21] и пропиленом с пропаном [8]. Выявление механизма эпексидирования олефинов позволяет определить ряд условий, которые необходимо соблюдать при разработке способов получения эпексидных соединений: 1) генерацию пероксидных радикалов осуществлять окислением дешевого и доступного углеводородсодержащего газа; 2) во избежание расхода олефина на начальных стадиях процесса подавать олефин в реакционную смесь в тот момент, когда концентрация пероксидных радикалов максимальна.

Целью настоящего исследования являлось осуществление процесса эпексидирования этилена, инициированного реакцией термического окисления метана.

Схема реакционного узла для проведения процессов сопряженного эпексидирования этилена приведена на рис. 1. Смесь метана с кислородом подавалась через уплотнительный штуцер 1 в первую секцию кварцевого реактора 2 (длина цилиндрической части реактора – 20, диаметр реакционной зоны – 2 см), где происходило окисление метана с образованием пероксидных радикалов. Этилен подавался во вторую секцию

реактора через капилляр 3 ($d = 2 \text{ мм}$). Разделение реактора на секции производилось с помощью передвижной перегородки 4, представляющей собой пакет кварцевых трубок (диаметр трубки – 5, длина – 10 мм). Передвижением перегородки производилось изменение времен пребывания реакционной смеси в секциях реактора. Реактор обогревался двумя независимыми электрическими печами 5 и 6, что позволяло устанавливать разные температуры в секциях реактора. Проба для анализа газообразных продуктов отбиралась через штуцер 7. Для анализа формальдегида отходящие из реактора газы замораживались при температуре жидкого азота и растворялись в определенном количестве дистиллированной воды. Полученный раствор анализировался фотоэлектроколориметрическим методом с использованием хромотроповой кислоты.

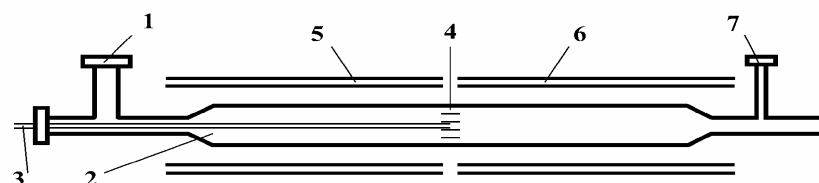


Рис. 1. Схема реакционного узла: 1 – штуцер для подачи метан-кислородной смеси; 2 – реактор; 3 – капилляр для подачи этилена; 4 – перегородка; 5 – печь 1 секции; 6 – печь 2 секции; 7 – штуцер для отбора газов на анализ.

Анализ газообразных продуктов реакции осуществлялся хроматографическим методом. На колонке, заполненной полимерным сорбентом полисорб-1 ($l = 3 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$, $T = 378 \text{ К}$, $Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$), разделялись метанол, этанол, ацетальдегид, оксид этилена. Углеводороды C_1 – C_4 разделялись на колонке, заполненной силипором-600 ($l=3 \text{ м}$, $d=3 \text{ мм}$, $T=363 \text{ К}$, $Q = 24 \text{ см}^3/\text{мин}$, газ-носитель – гелий). Водород, кислород, метан и СО разделялись на колонке, заполненной молекулярным ситом СаА ($l = 2 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$, $T = 363 \text{ К}$, $Q = 24 \text{ см}^3/\text{мин}$, газ-носитель – аргон). Во всех случаях детектором служил катарометр.

В табл. 1 приводятся экспериментально измеренные концентрации основных продуктов реакции, полученные при изменении времени пребывания метан-кислородной смеси в 1 секции реактора.

На рис. 2 приводится зависимость средней скорости накопления оксида этилена от времени пребывания (контакта) реагирующей смеси в первой секции реактора, рассчитанная на основании данных табл. 1 по формуле $W_{C_2H_4O} = P_{C_2H_4O}/\tau_2$, где $W_{C_2H_4O}$ – средняя скорость накопления оксида этилена (кПа/с); $P_{C_2H_4O}$ – парциальное давление

оксида этилена на выходе из реактора (кПа); τ_2 – время пребывания реагирующей смеси во второй секции реактора (с).

Таблица 1

Данные, полученные для различных времен контакта в 1 и 2 секциях реактора. $T_1 = 983\text{ K}$; $T_2 = 778\text{ K}$; K ; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 3,8$; $P = 86,7\text{ кПа}$

Скорость подачи смеси в 1 секцию, $\text{см}^3/\text{с}$	Скорость подачи этилена во 2 секцию, $\text{см}^3/\text{с}$	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
		CH_3OH	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	HCHO	CO
Q_1	Q_2					
1,00	0,63	0,351	0,298	0,056	0,124	3,65
1,40	0,88	0,214	0,317	1,784	0,199	3,38
1,60	1,00	0,196	0,326	2,311	0,311	2,86
1,80	1,13	0,180	0,348	2,423	0,582	2,08
2,20	1,38	0,161	0,306	1,848	0,450	1,63
2,70	1,69	0,093	0,194	1,432	0,318	0,98
3,30	2,07	0,057	0,098	0,661	0,283	0,24

Примечание: Q_1 и Q_2 подобраны таким образом, чтобы соотношение τ_1/τ_2 сохранялось одинаковым во всех опытах.

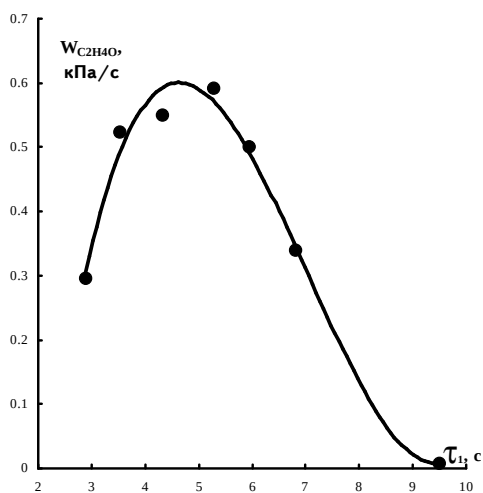


Рис. 2. Зависимость скорости накопления оксида этилена от времени контакта в 1 секции реактора. $T_1 = 983\text{ K}$; $T_2 = 778\text{ K}$; $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3,8$; $P = 86,7\text{ кПа}$ (по данным табл. 1).

Как видно из рис. 2, скорость накопления оксида этилена максимальна при времени пребывания метан-кислородной смеси в первой секции $t_1 \sim 5$ с. При уменьшении или увеличении времени контакта происходит резкое уменьшение скорости накопления оксида этилена. Очевидно, это связано с тем, что окисление метана является вырожденно-разветвленным процессом, вследствие чего концентрация пероксидных радикалов в 1 секции реактора проходит во времени через максимум.

Поскольку скорость накопления оксида этилена определяется выражением (1), а концентрация этилена во всех опытах (табл. 1) поддерживалась одной и той же, то наличие максимума на кинетической кривой пероксидных радикалов приводит к появлению максимума на зависимости $W_{C_2H_4O}$ от времени контакта в 1 секции.

Для сравнения с данными табл. 1 и рис. 2, в табл. 2 приводятся концентрации основных продуктов реакции и скорость накопления оксида этилена, полученные при замене метана на аргон при тех же условиях проведения процесса. Сравнение показывает, что скорости накопления оксида этилена при замене метана на аргон в смеси, подаваемой в 1 секцию реактора, уменьшаются более чем в 10 раз.

Таблица 2

Данные, полученные при замене метана на аргон.
 $T_1 = 983$ К; $T_2 = 778$ К; Ar : O₂ = 3,8; P = 86,7 кПа

Скорость подачи смеси в 1 секцию, см ³ /с	Скорость подачи этилена во 2 секцию, см ³ /с	Парциальное давление продуктов реакции, кПа			Скорость накопления оксида этилена, кПа/с
Q ₁	Q ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	C ₂ H ₄ O	W _{C₂H₄O}
1,40	0,88	0,063	0,207	0,384	0,073
1,80	1,13	0,050	0,168	0,213	0,052
2,70	1,69	0,034	0,134	0,099	0,036
3,30	2,07	0,007	0,078	0,043	0,022

Как известно, интенсивность окисления углеводородов имеет экстремальную зависимость от соотношения углеводород/кислород [22]. Следовательно, зависимость концентрации пероксидных радикалов от $[CH_4]/[O_2]$ также должна изображаться кривой, проходящей через максимум. В результате зависимость $W_{C_2H_4O}$ от $[CH_4]/[O_2]$ также должна проходить через максимум.

В табл. 3 приводятся экспериментально измеренные концентрации основных продуктов реакции, полученные при изменении соотношения метан/кислород в смеси, подаваемой в 1 секцию реактора. На основании данных табл. 3 была определена зависимость средней скорости накопления оксида этилена от соотношения метан/кислород в смеси, подаваемой в первую секцию реактора. Эта зависимость приводится на рис. 3.

Таблица 3

Данные, полученные при различных соотношениях метан/кислород
в смеси, подаваемой в 1 секцию реактора.

$T_1 = 983 \text{ K}$; $T_2 = 778 \text{ K}$; $Q_1 = 1,80 \text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 1,13 \text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86,7 \text{ кПа}$

Состав смеси в 1 секции	Парциальное давление продуктов реакции, <i>кПа</i>					
	CH ₄ :O ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	C ₂ H ₄ O	HCHO	CO
8,0	0,207	0,106	0,356	0,410	0,91	
6,2	0,195	0,235	1,584	0,475	1,12	
4,5	0,189	0,342	2,341	0,551	1,50	
3,8	0,180	0,348	2,423	0,582	2,08	
3,0	0,176	0,337	2,316	0,516	2,09	
2,5	0,170	0,297	2,043	0,473	3,12	
1,0	0,154	0,164	0,810	0,460	3,60	
0,3	0,091	0,103	0,422	0,397	4,53	

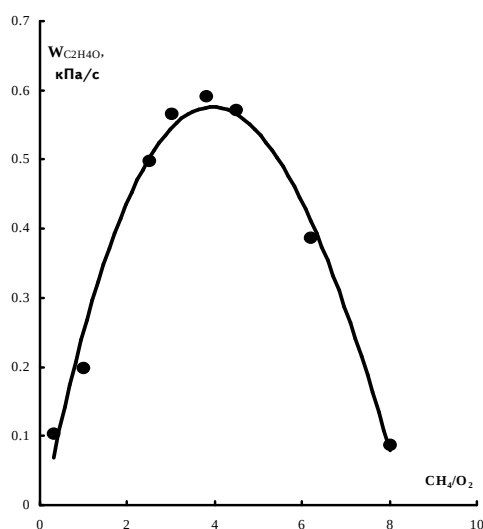


Рис. 3. Зависимость скорости накопления оксида этилена от соотношения метан/кислород. $T_1 = 983 \text{ K}$, $T_2 = 778 \text{ K}$, $Q_1 = 1,80 \text{ см}^3/\text{с}$, $Q_2 = 1,13 \text{ см}^3/\text{с}$, $P = 86,7 \text{ кПа}$ (по данным табл. 3).

Как следует из данных табл. 3 и рис. 3, увеличение соотношения $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2]$ в интервале от 0,3 до 3,8 приводит к увеличению скорости накопления оксида этилена в 5,7 раза. Дальнейшее увеличение этого соотношения приводит к уменьшению $W_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$.

Таким образом, показано, что пероксидные радикалы, генерируемые в реакции газофазного термического окисления метана, могут эффективно эпоксидировать этилен. При этом зависимость скорости накопления оксида этилена во второй секции двухсекционного реактора от состава

инициирующей метан-кислородной смеси и времени ее пребывания в первой секции изображается кривой, проходящей через максимум.

**ԷԹԻԼԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ՝ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԱՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԳԱԶՍՖԱԶ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻԱՆՎ: ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԻ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է էթիլենի էպօքսիդացումը՝ հարուցված մեթանի ջերմային գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայով: Փորձերը կատարվել են շիթային պայմաններում երկսեկցիոն ռեակտորում: Ցույց է տված, որ երբ մեթանի օքսիդացումը իրականացվում է ռեակտորի առաջին սեկցիայում, իսկ էթիլենը տրվում է երկրորդ սեկցիա, էպօքսիդացումը ընթանում է պերօքսիդային ռադիկալների մասնակցությամբ: Պարզվել է, որ էթիլենի օքսիդի կուտակման արագության կախվածությունները ռեագենտների հարաբերությունից և մեթան/թթվածին խառնուրդի հոսքի (տրման) արագությունից անցնում են մաքսիմումով, ինչը վկայում է երկրորդ սեկցիայում էպօքսիդացման ռեակցիայի ընթանալու մասին:

**ETHYLENE EPOXIDATION PROMOTED BY METHANE GAS-PHASE THERMIC OXIDATION. THE
INFLUENCE OF EQUIVALENCE RATIO
AND GAS FLOW VELOCITY**

R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTIEV AND A. A. MANTASHYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
Armenia, 0014, Yerevan, P.Sevak str., 5/2
E-mail: arsentiev53@mail.ru

Ethylene epoxidation promoted by methane gas-phase thermic oxidation has been studied. The studies were carried out in a two-sectional reactor under flow conditions. The most experiments were performed at temperatures $T_1 = 983$, $T_2 = 778$ K and pressure $P = 86,7$ kPa. It was shown that when methane is oxidized in the first section of the reactor and ethylene is put into the second section, epoxidation of olefin occurs through the alkylperoxy radical interaction with double bond of olefin. It was established that the dependences of epoxidation rate on equivalence ratio and gas flow velocity pass through maximum. The substitution of methane by inert gas (argon) in the first section leads to significant decrease of rate of ethylene oxide accumulation in the second section.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №9, с. 643.
- [2] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №4, с. 898.
- [3] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №1, с. 24.

- [4] *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №6, с. 429.
- [5] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван. Изд. АН Арм. ССР, 1975, 258 с.
- [6] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 6, с. 1389.
- [7] *Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13, №2, p. 125.
- [8] *Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, №3, p. 347.
- [9] *Григорян Р. Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Химическая физика, 1985, т. 4, №1, с. 75.
- [10] *Григорян Р.Р., Арсентьев С. Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2007, v. 60, №3, с. 395.
- [11] *Пароникян Д.Г., Оганесян Э.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1982, №10, с. 1356.
- [12] *Diaz R.R., Selby K., Waddington D. J.* // J. Chem. Soc. Perkin II, 1977, p. 360.
- [13] *Osborn D.A., Waddington D.J.* //J. Chem. Soc. Perkin II, 1980, p. 925.
- [14] *Moray S. Stark* //J. Am. Chem. Soc. ASAP Article 10.1021/ja993760m S0002-7863(99)03760-9. Web Release: April 15, 2000.
- [15] *Манташян А.А., Григорян Г.Л., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1972, т. 204, №6, с. 1392.
- [16] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // ЖФХ, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [17] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №1, с. 49.
- [18] *Симонян Т.Р., Манташян А.А.* //Арм. хим. ж., 1979, v. 32, №10, с. 757.
- [19] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №3, с. 580.
- [20] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentiev S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [21] *Аракелян Э.А., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Нефтехимия, 1987, т. 27, №6, с. 776.
- [22] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., изд. АН СССР, 1960, 493 с.