

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.313.3

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА.  
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ.

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

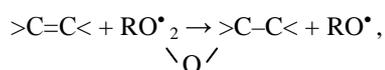
Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения  
Армения, Ереван, 0014, ул. П. Севака, 5/2  
e-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 16 IX 2008

Изучено влияние температуры на процесс эпексидирования этилена, инициированного реакцией термического газофазного окисления метана. Показано, что при окислении метана в первой секции двухсекционного поточного реактора и подаче этилена во вторую секцию эпексидирование происходит с участием пероксидных радикалов, генерируемых в реакции окисления метана. Установлено, что зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры в первой секции реактора проходит через максимум при  $T_1 \sim 980-990$  К. При увеличении температуры во второй секции реактора скорость накопления оксида этилена возрастает в интервале 760-780 К и далее остается постоянной. Наблюдаемые закономерности объясняются протеканием во второй секции реакции эпексидирования:  $C_2H_4 + RO_2 \rightarrow C_2H_4O + RO$ .

Рис. 2, табл. 3, библиографических ссылок 20.

Как известно, при окислении олефинов образуются алкилпероксидные радикалы  $RO_2$  [1-3], которые при взаимодействии с олефинами приводят к их эпексидированию по реакции



в результате которой образуется оксид олефина и более активный алкоксильный радикал  $RO$  [4-9].

Экспериментально измеренная константа скорости эпексидирования этилена определяется следующим выражением:

$$k_{C_2H_4O} = 0.97 \times 10^{11} \times 10^{-13760/RT} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Измеренная константа хорошо согласуется с полученным позднее в работе [10] значением. Константы скорости эпоксицирования радикалами  $RCO_3$ , полученные в работах [11, 12], значительно выше, поскольку эти радикалы отличаются более высокой эпоксицирующей способностью по сравнению с алкилпероксидными радикалами [12, 13].

В наибольших концентрациях алкилпероксидные радикалы накапливаются при окислении парафиновых углеводородов [14-18]. В этих процессах концентрация  $RO_2$  превышает  $10^{14}$  *част/см<sup>3</sup>*. Очевидно, что при сопряженном окислении парафиновых и олефиновых углеводородов могут реализоваться благоприятные условия для получения эпоксидных соединений. Такой вывод подтверждается полученными нами экспериментальными данными по сопряженному окислению парафиновых и олефиновых углеводородов с одинаковым числом атомов углерода: этилена с этаном [19] и пропилена с пропаном [8].

В предыдущей работе нами было осуществлено эпоксицирование этилена, инициированное реакцией термического газофазного окисления метана [20]. Эксперименты проводились в струевых условиях в двухсекционном реакторе. Было показано, что при окислении метана в первой секции реактора и подаче этилена во вторую секцию эпоксицирование происходит с участием пероксидных радикалов, генерируемых в реакции окисления метана. Установлено, что зависимости скорости накопления оксида этилена от соотношения  $CH_4/O_2$  и скорости подачи метан-кислородной смеси проходят через максимум.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния температуры в обеих секциях реактора на скорость процесса эпоксицирования этилена, инициированного реакцией термического газофазного окисления метана.

## Методика эксперимента

Схема реакционного узла для проведения процессов сопряженного эпоксицирования этилена приведена в [20]. Смесь метана с кислородом подавалась в первую секцию двухсекционного кварцевого реактора, где происходило окисление метана с образованием пероксидных радикалов. Этилен подавался во вторую секцию реактора через капилляр. Разделение реактора на секции производилось с помощью передвижной перегородки, представляющей собой пакет кварцевых трубок малого диаметра. Передвижением перегородки производилось изменение соотношения времен пребывания реакционной смеси в секциях реактора. Реактор обогревался двумя независимыми электрическими печами, что позволяло устанавливать разные температуры в секциях реактора. Проба на анализ газообразных продуктов отбиралась через штуцер, установленный на выходе из реактора. Для анализа формальдегида отходящие реакционные газы в течение определенного времени барботировались через дистиллированную воду. Для увеличения поверхности контакта газов с растворителем барботер заполнялся мелким стеклянным боем. Полученный раствор анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

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

## Результаты экспериментов и обсуждение

Концентрации основных продуктов реакции, экспериментально измеренные при различных температурах в первой секции реактора, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

**Данные, полученные для различных температур в первой секции реактора.  $CH_4 : O_2 = 3.8$ ;  $T_2 = 793 \text{ К}$ ;  $Q_1 = 1.80 \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $Q_2 = 1.13 \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $P = 86,7 \text{ кПа}$**

Температура в первой секции, $K$	Парциальное давление продуктов реакции, $кПа$				
	$CH_3OH$	$CH_3CHO$	$C_2H_4O$	$HCHO$	$CO$
$T_1$					
910	0.026	0.215	0.427	0.522	1.06
927	0.032	0.296	0.664	0.521	1.13
940	0.075	0.312	1.532	0.506	1.66
965	0.114	0.334	2.193	0.502	1.76
980	0.122	0.348	2.370	0.500	1.79
993	0.132	0.360	2.439	0.493	1.90
1000	0.131	0.345	1.821	0.487	1.91
1016	0.129	0.325	0.746	0.486	1.94
1048	0.106	0.308	0.330	0.458	2.30

На рис. 1 приводится зависимость средней скорости накопления оксида этилена от температуры 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 ( $кПа$ );  $\tau_2$  – время пребывания реагирующей смеси во второй секции реактора ( $с$ ).

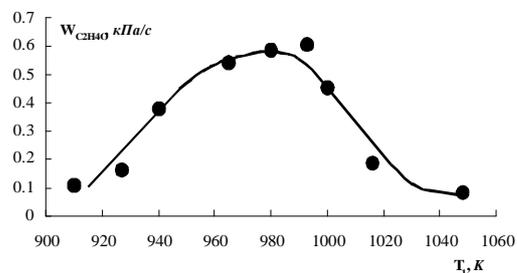


Рис. 1. Зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры в первой секции реактора:  $CH_4 : O_2 = 3.8$ ;  $T_2 = 793 K$ ;  $Q_1 = 1.80 \text{ см}^3/с$ ;  $Q_2 = 1.13 \text{ см}^3/с$ ;  $P = 86.7 \text{ кПа}$ .

Как видно из рис. 1, скорость накопления оксида этилена максимальна при температуре в первой секции реактора 970-990 K. При уменьшении или увеличении  $T_1$  происходит уменьшение скорости накопления оксида этилена. Очевидно, это связано с тем, что окисление метана является цепным вырожденно-разветвленным процессом, вследствие чего время достижения максимальной концентрации пероксидных радикалов в первой секции реактора меняется с изменением температуры. При низких температурах ( $T_1 < 970 K$ ) концентрация радикалов за установленное время контакта не успевает достичь максимума, и поэтому скорость накопления оксида этилена во второй секции меньше максимальной. При температурах, превышающих 1000 K, процесс окисления при установленном времени контакта начинает тормозиться из-за расхода исходных реагентов, вследствие чего концентрация радикалов, выходящих во вторую секцию, уменьшается. В результате скорость накопления оксида этилена также начинает уменьшаться, что приводит к появлению максимума на зависимости  $W_{C_2H_4O}$  от температуры в первой секции.

Концентрации основных продуктов реакции, экспериментально измеренные при различных температурах во второй секции реактора, приводятся в табл. 2.

На рис. 2 показана зависимость средней скорости накопления оксида этилена от температуры во второй секции реактора, рассчитанная на основе данных табл. 2. Как видно из рис. 2, повышение температуры в интервале 760-800 K приводит к увеличению скорости накопления оксида этилена почти в три раза. Поскольку условия окисления метана в первой секции не меняются, т. е. концентрация пероксидных радикалов, поступающих во вторую секцию реактора, остается постоянной, то рост  $W_{C_2H_4O}$ , очевидно, связан с увеличением константы скорости эпексидирования при росте температуры. При дальнейшем увеличении температуры скорость накопления оксида этилена меняется мало. По-видимому, увеличение константы скорости эпексидирования компенсируется ускоряющимся расходом оксида этилена при высоких ( $> 815 K$ ) температурах.

Таблица 2

Данные, полученные для различных температур во второй секции реактора.  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3.8$ ;  $T_1 = 983 \text{ K}$ ;  $Q_1 = 1.80 \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $Q_2 = 1.13 \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $P = 86,7 \text{ кПа}$

Температура во второй секции, K	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{HCHO}$	$\text{CO}$
$T_2$					
760	0.105	0.320	0.899	0.583	2.06
765	0.103	0.351	1.488	0.586	2.06
778	0.180	0.348	2.423	0.582	2.08
798	0.183	0.346	2.476	0.577	2.10
815	0.184	0.310	2.468	0.548	2.16
840	0.179	0.293	2.398	0.474	2.24

Таблица 3

Данные, полученные для различных температур во второй секции реактора при замене метана на аргон.  $\text{Ar} : \text{O}_2 = 3.8$ ;  $T_1 = 983 \text{ K}$ ;  $Q_1 = 1.80 \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $Q_2 = 1.13 \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $P = 86,7 \text{ кПа}$

Температура во второй секции, K	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{HCHO}$	$\text{CO}$
$T_2$					
762	0.041	0.124	0.143	0.127	0.036
765	0.045	0.146	0.182	0.184	0.043
778	0.050	0.168	0.213	0.215	0.052
801	0.052	0.173	0.225	0.259	0.054
811	0.059	0.211	0.261	0.273	0.062
846	0.068	0.293	0.307	0.298	0.073

Для того, чтобы доказать, что процесс эпексидирования инициируется радикалами, генерируемыми при окислении метана в первой секции реактора, проводились опыты с заменой метана на аргон. Полученные при этом данные, приведенные в табл. 3, показывают, что при отсутствии химической реакции в первой секции реактора скорость накопления оксида этилена во второй секции уменьшается более, чем в десять раз.

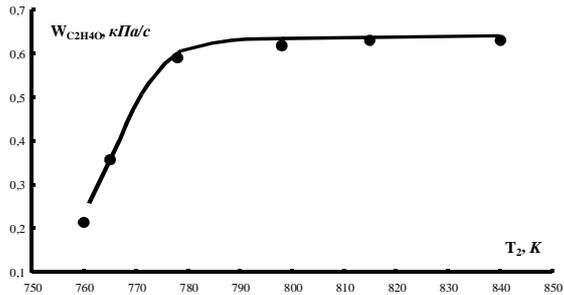


Рис. 2. Зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры во второй секции реактора:  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3.8$ ;  $T_1 = 983 \text{ K}$ ;  $Q_1 = 1.80 \text{ cm}^3/\text{c}$ ;  $Q_2 = 1.13 \text{ cm}^3/\text{c}$ ;  $P = 86.7 \text{ kPa}$ .

Таким образом, характер зависимости скорости накопления оксида этилена во второй секции двухсекционного реактора от температуры как в первой, так и во второй секциях, а также результаты экспериментов по замене метана на инертный газ, свидетельствует об эпоксидировании этилена радикалами, образующимися в реакции термического газофазного окисления метана.

**ԷԹԻԼԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԱՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԳԱԶԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՎ:  
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**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 առաջին և երկրորդ սեկցիաների ջերմաստիճանից անցնում են մաքսիմումով, ինչը վկայում է երկրորդ սեկցիայում էպօքսիդացման ռեակցիայի ընթանալու մասին:

**ETHYLENE EPOXIDATION PROMOTED BY METHANE GAS-PHASE THERMIC  
OXIDATION. THE INFLUENCE OF TEMPERATURE**

**R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTIEV and A. A.MANTASHYAN**

A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA  
5/2, P. Sevak, 0014, Yerevan, Armenia  
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 experiments were performed at  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3.8$ ;  $Q_{\text{CH}_4+\text{O}_2} = 1.80 \text{ cm}^3/\text{c}$ ;  $Q_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1.13 \text{ cm}^3/\text{c}$ ;  $P = 86.7 \text{ kPa}$  and different temperatures in the sections of the reactor. 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 olefine occurs through the alkylperoxy radical interaction with double bond of olefine. It was established that the dependences of epoxidation rate on temperatures in both first and second sections pass trough maximum. The substitution of methane with 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] *Григорян Р. Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 24.
- [3] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №4, с. 898.
- [4] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №6, с. 1389.
- [5] *Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13, №2, p. 125.
- [6] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №3, с. 580.
- [7] *Mantashyan A.A., Chachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentiev S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [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] *Moray S. Stark* // J. Am. Chem. Soc. ASAP Article 10.1021/ja993760m S0002-7863(99)03760-9. Web Release: April 15, 2000.
- [11] *Diaz R.R., Selby K., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1977, p. 360.
- [12] *Пароникян Д.Г., Оганесян Э.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1982, №10, с. 1356.
- [13] *Osborn D.A., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1980, p. 925.
- [14] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975, 258 с.
- [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, т. 32, №10, с. 757.
- [19] *Аракелян Э.А., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Нефтехимия, 1987, т. 27, №6, с. 776.
- [20] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №3-4, с. 320.