

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

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

УДК. 541. 127 + 547.313.2 + 547. 211

СОВМЕСТНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА И ЭТИЛЕНА

Н. М. ПОГОСЯН и М. Дж. ПОГОСЯН

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

Поступило 4 V 2009

Совместное окисление этилена и метана в двухсекционном струевом реакторе показало заметное влияние метана на состав образующихся продуктов, в частности, возможность значительного повышения выхода пропилена и оксида этилена.

Рис. 3, библиографических ссылок 20.

Широкое применение природного газа в быту и промышленности стало отличительным признаком современной цивилизации. Природный газ, являющийся доступным и сравнительно дешевым сырьем, по-видимому, должен стать одним из основных источников получения химического сырья. В связи с этим поиск путей эффективного превращения метана в химические продукты на протяжении десятилетий является предметом систематических научных исследований во всем мире. Успехи на этом пути могут быть достигнуты на основе понимания детального механизма и кинетических особенностей сложного радикального процесса окисления углеводородов, протекание которого определяется множеством конкурирующих элементарных реакций с участием различных свободных радикалов и атомов. Понимание механизма позволяет осознанно разрабатывать пути воздействия на процесс с целью его оптимальной реализации.

Проблема использования природного газа является, прежде всего, проблемой использования метана, поскольку он является его основным компонентом. Можно выделить два главных направления использования метана: прямую конверсию в продукты и многостадийное превращение, в основном через предварительное полу-

чение синтез-газа [1]. Из синтез-газа в присутствии катализатора синтезируют метанол [2], уксусную кислоту и уксусный альдегид [3], высшие углеводороды [4] и ряд других целевых органических соединений. Такой ступенчатый каталитический процесс неизбежно связан с потерями на каждой стадии, вследствие чего он становится малорентабельным. В связи с этим в последние годы большие усилия направлены на поиск путей прямого превращения метана, в частности, в высшие углеводороды:



Для $n=2$ в газовой фазе эта реакция может протекать лишь при температурах выше 1620 К [5]. Однако на платиновом катализаторе она протекает при 520 К с образованием C_2H_6 с селективностью 20-30% [6].

Другое направление прямого превращения метана – соконденсация метана с олефинами:

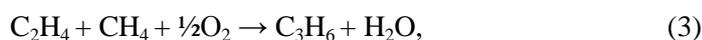


Подобная реакция на примере метан-этиленовой смеси с использованием суперкислотных катализаторов описана в работе [7]. В продуктах реакции соконденсации обнаружена смесь насыщенных углеводородов C_2 - C_5 .

В аналогичном каталитическом процессе для этой же метан-этиленовой смеси в работе [8] в продуктах реакции были обнаружены углеводороды C_2 - C_5 , основным среди которых являлся этан. В сравнительно малых количествах наблюдались также пропилен и бутилен.

Основным недостатком подобных процессов является, во-первых, снижение со временем активности катализатора, что, в свою очередь, приводит к снижению контролируемости процесса, а во-вторых, преобладание в продуктах реакции предельных углеводородов. Более актуальна разработка методов некаталитического окислительного превращения насыщенных углеводородов в олефины.

Ранее уже проводились эксперименты по получению пропилена, а также совместному получению этилена и пропилена из пропана в окислительном режиме [9,10]. Недавно нами было обнаружено влияние добавок метана на окисление пропана, в том числе повышение доли пропилена в продуктах реакции [11]. При более детальном анализе температурной зависимости образования продуктов (CH_4 , C_2H_4 и C_3H_6) было сделано предположение о том, что возможно протекание брутто-реакции



впоследствии подтвержденной специальными опытами. Было также показано положительное действие метана на образование пропилена и в этилен-кислородной смеси, поэтому в данной работе ставилась цель более тщательно исследовать сопряженное некаталитическое окислительное превращение метан-этиленовой смеси с точки зрения селективного превращения метана и этилена в целевые продукты, в част-

ности, пропилен и оксид этилена. Этот процесс интересен тем, что в нем использование доступного сырья – метана, позволяет получать олефин с большим числом углеродных атомов, чем в исходном олефине.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в струевых условиях в двухсекционном кварцевом реакторе, описанном в [11]. Схема установки представлена на рис. 1. Длина и диаметр первой и второй секций реактора составляли: $l_1=17$, $l_2=17$, $d_1=d_2=4.5$ см, соответственно. Секции реактора соединены друг с другом узкой перемычкой ($l_n=1.5$ см, $d_n=0.8$ см) с целью изолирования процессов, протекающих в первой и второй секциях. Реактор снабжен боковым и торцевым вводами для термопар, заранее пассивированных борной кислотой. Через них отбирались также пробы для анализа молекулярных продуктов реакции. Герметичность реактора при этом не нарушалась. Газовая смесь подавалась в реактор из баллонов последовательно через масляные реометры и смесители. В первой секции осуществлялась подготовка газовой смеси к реакции, которая протекала во второй секции. Обе секции нагревались отдельно. Опыты проводились со смесями объемного состава: $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$ и $\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$ при временах контакта во второй секции 6 с. Во всех экспериментах поддерживалось давление $P=650\div 660$ Торр. Температура первой секции реактора поддерживалась постоянной и равной 520 К, а во второй варьировалась в интервале 750÷ 1000 К. До помещения в печь реактор промывался смесью бихромата калия с серной кислотой, после чего многократно промывался дистиллированной водой и высушивался.

□

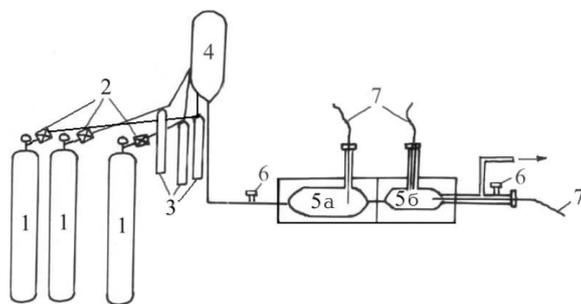


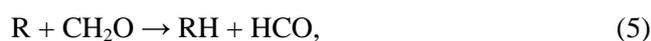
Рис. 1. Схема установки: 1 – баллоны с исходными газами; 2 – металлические вентили тонкой регулировки; 3 – масляные реометры; 4 – смеситель; 5а – первая секция реактора; 5б – вторая секция реактора; 6 – вводы для отбора газов на анализ; 7 – термопары.

Количественный анализ исходных реагентов и продуктов реакции проводили хроматографически. Разделение метанола, ацетальдегида, диоксида углерода, оксида этилена осуществляли на колонке, заполненной полисорбом-1 ($l=5$ м, $d=3$ мм,

$Q=30 \text{ см}^3/\text{мин}$). Разделение метана, водорода, кислорода и монооксида углерода проводили на колонке с молекулярными ситами 5А ($l=3 \text{ м}$, $d=3 \text{ мм}$, $Q=30 \text{ см}^3/\text{мин}$), а разделение пропилена, этилена и этана – на колонке с силикагелем ($l=3 \text{ м}$, $d=3 \text{ мм}$, $Q=30 \text{ см}^3/\text{мин}$). Температура всех колонок составляла 371 К. В качестве детектора использовался катарометр.

Результаты и их обсуждение

С целью выяснения действия метана на процесс окисления этилена в ряде экспериментов в реакционной смеси метан был заменен азотом, т.е. смесь $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$ была заменена смесью состава $\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$. Данные, полученные в опытах без добавок и с добавками метана, приведены на рис. 2 и 3. Видно, что качественный состав продуктов в обоих случаях одинаков, но количественный состав существенно отличается. Отметим, что концентрации метилового и этилового спиртов, CO_2 и формальдегида незначительны, поэтому на рисунках они не приводятся. В продуктах реакции окисления этилена с добавкой азота (рис. 2) преобладает монооксид углерода, а концентрации остальных продуктов, таких, как метан, пропилен, этан и уксусный альдегид, значительно меньше. Конверсия кислорода растет с повышением температуры и при 800 К достигает практически 100%. Концентрация этилена меняется не так сильно. Повышение температуры выше 800 К не оказывает заметного влияния на конверсию этилена, а также на концентрации пропилена, этана и монооксида углерода. Это, скорее всего, обусловлено низкой скоростью конверсии этих соединений в отсутствие кислорода. Однако концентрация метана при высоких температурах растет медленно, вероятно, благодаря пиролизу каких-то соединений, а концентрации ацетальдегида и оксида этилена снижаются из-за их сравнительно высокой реакционной способности. Наблюдаемый в экспериментах большой выход монооксида углерода можно объяснить реакциями свободных радикалов (R), таких, как CH_3O , CH_3O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ и т.д., с формальдегидом и ацетальдегидом, приводящими к его образованию по реакциям [12]:



С повышением температуры скорости реакций (6) и (7) значительно повышаются, о чем свидетельствует сильное возрастание концентрации CO. Радикал CH_3 , участвуя в реакции образования метана, по всей вероятности, участвует также и в других реакциях, приводящих, в частности, к образованию C_2H_6 и т.д. Однако введе-

ние метана в реакцию смесь влияет на характер процесса окисления и образование продуктов реакции. При сравнении данных рис. 2 и 3 видно, что конверсия реагентов при температурах вблизи 800 К в первом случае значительно выше, чем во втором. Это особенно наглядно видно на кривых температурной зависимости конверсии этилена и кислорода. Из этого можно сделать вывод, что замена азота метаном в реакционной этилен-кислородной смеси приводит к торможению процесса окисления.

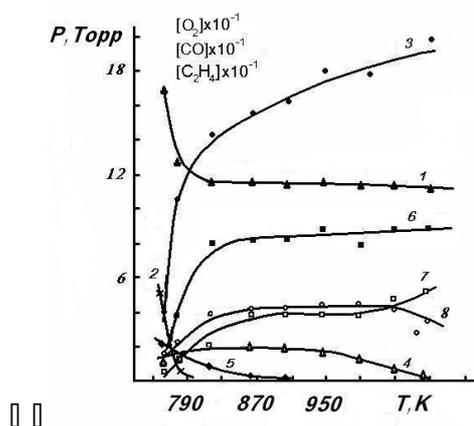


Рис. 2. Температурная зависимость концентраций промежуточных и конечных продуктов реакции окисления газовой смеси состава: $N_2:C_2H_4:O_2 = 4:2:1$. 1 – C_2H_4 ; 2 – O_2 ; 3 – CH_4 ; 4 – CH_3CHO ; 5 – C_2H_4O ; 6 – CO ; 7 – C_2H_6 ; 8 – C_3H_6 .

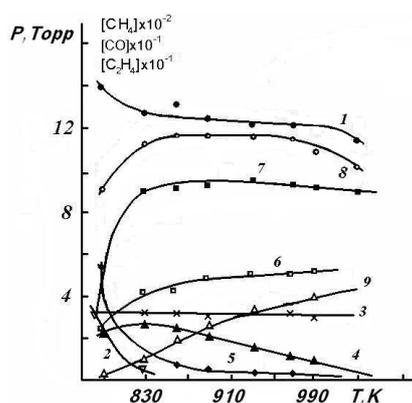


Рис. 3. Температурная зависимость концентраций промежуточных и конечных продуктов реакции окисления метан-этиленовой смеси состава: $CH_4:C_2H_4:O_2 = 4:2:1$. 1 – C_2H_4 ; 2 – O_2 ; 3 – CH_4 ; 4 – CH_3CHO ; 5 – C_2H_4O ; 6 – CO ; 7 – C_2H_6 ; 8 – C_3H_6 ; 9 – H_2 .

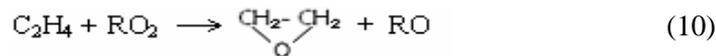
Метан оказывает влияние также на состав продуктов реакции окисления этилена. При сравнении данных рис. 2 и 3 видно также, что при наличии метана концентрации всех продуктов реакции, кроме CO , существенно выше. Выход CO в случае присутствия в реакционной смеси азота (рис. 2) приблизительно в 1,5 раза выше, чем при добавлении метана (рис. 3). Подобное явление наблюдали и в работе [11], где при замене азота метаном в исходной пропан-кислородной смеси выход монооксида углерода снижался в два раза. Из этих данных следует также, что если ставится цель получить высокий выход оксида этилена, то процесс необходимо проводить при более низких температурах, а если требуется синтезировать пропилен, то процесс следует осуществлять при более высоких температурах. Таким образом, подбирая оптимальные условия, можно с высокой селективностью получать целевой продукт. Роль метана состоит в том, что он является источником метильных радикалов:



где R – CH₃O, C₂H₅O, OH, H и т.д. В результате дополнительного образования метильных радикалов в присутствии метана увеличивается выход большинства продуктов реакции. Как показано в работе [13], при низких температурах вследствие обратимой реакции



в реакционной зоне преобладают метилпероксидные радикалы, которые, вступая во взаимодействие с этиленом, обеспечивают его эпексидирование [14]

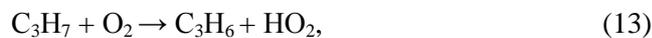


или приводят к образованию других кислородсодержащих продуктов. По мере повышения температуры равновесие в реакции (9) сдвигается влево, концентрация радикалов CH₃O₂ снижается, а радикалов CH₃ возрастает, вследствие чего выход кислородсодержащих продуктов реакции уменьшается, а выход таких продуктов, как этан, пропилен и водород, растет.

Образование этана в основном происходит в результате рекомбинации радикалов CH₃:



Образование пропилена, согласно работам [15,16], объясняется, скорее всего, присоединением метильного радикала к этилену с образованием пропильного радикала, из которого затем образуется пропилен. Указанные реакции можно представить следующими реакциями:



Более подробно эти реакции рассмотрены в работах [17,18].

Таким образом, роль метана при окислении метан-этиленовых смесей сводится, главным образом, к генерации свободных радикалов CH₃, дальнейшие реакции которых приводят к образованию радикалов C₃H₇ и соответственно к образованию пропилена, т. е. получению олефина с более высокой молекулярной массой, чем исходный углеводород [19,20]. С этой точки зрения данный процесс является перспективным по сравнению с традиционными способами, такими, как дегидрирование и крекинг предельных углеводородов, в которых получают олефины с равным или меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде.

В остальном механизм реакции при дополнительной генерации метильных и пропильных радикалов в присутствии метана, по-видимому, не меняется, о чем сви-

детельствует одинаковый набор продуктов окисления этилена в присутствии и в отсутствие метана. Таким образом, изменение выхода продуктов реакции в зависимости от условий проведения процесса и от присутствия метана (и образующихся из него метильных радикалов) может быть объяснено повышением вероятности отдельных стадий суммарного процесса, ведущих к образованию целевых продуктов, в частности, пропилена или оксида этилена.

Полученные в данной работе результаты приводят к следующим основным выводам: а) введение метана в этилен-кислородную смесь приводит к уменьшению конверсии этилена; б) метан способствует образованию пропилена в продуктах реакции окисления этилена; в) в присутствии метана выход всех продуктов реакции, кроме CO, растет, а выход последнего, наоборот, уменьшается в 1,5 раза по сравнению с процессом, в котором метан замещен азотом.

ՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԳԱԶՍՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄՆԵՐԸ

Ն.Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Մ.Զ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

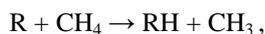
Մեթանի և էթիլենի համատեղ օքսիդացումը շիթային երկսեկցիոն ռեակտորում ցույց է տվել մեթանի զգալի ադդեցությունը արգասիքների առաջացման բաղադրության, մասնավորապես, էթիլեն օքսիդի և պրոպիլենի էլքերի զգալի բարձրացման հնարավորության վրա:

COMBINED GAS-PHASE OXIDATION OF METHANE AND ETHYLENE

N. M. POGHOSYAN and M. Dj. POGHOSYAN

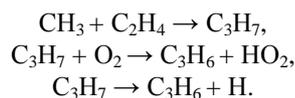
A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P.Sevak str., 0014, Yerevan, Armenia
e – mail: m – poghosyan@mail.ru

It is established that depending on the reaction conditions combined oxidation of methane and ethylene may result in ethylene and propylene oxides with high selectivity with respect to the process, where in the initial reaction mixture methane is replaced by the same quantity of nitrogen. Here methane acts as a source of methyl radicals



where R denotes CH_3O ; C_2H_5O ; OH; H and so on.

The formed additional methyl radicals increase the yield of all reaction products except CO. At low temperatures methyl radicals react with oxygen resulting in methylperoxide radicals, which in turn, reacting with ethylene provide its epoxidation and formation of other oxygen-containing products. At high temperatures as a result of addition reaction between methyl radicals and ethylene, propyl radicals are formed that, in turn yield propylene. The mentioned reactions may be presented by the following scheme:



Alongside with positive influence on the yield of reaction products, methane exerts negative influence upon the conversion, that is it decreases the rate of ethylene and oxygen conversion, simultaneously decreasing significantly the yield of CO.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. М., Химия, 1987, 267с.
- [2] Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М., Химия, 1984, 240 с.
- [3] Заявка ФРГ 2814365; 2814427; 2825495(1979)
- [4] Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М., Наука, 1978, 223с.
- [5] Scurrall M.S// Appl. Catal., 1987, v. 32, №1/2, p. 1.
- [6] Belgued, Pareja P., Amariglio A., Amariglio H. // Nature, 1989, v. 352, №6338, p.789.
- [7] Olah G.A. Schlosberg R.H. // J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 90, №10, p. 2726.
- [8] Baba T., Komatsu N., Takahashi T., Sugisawa H., Ono Y. // Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, v.125, p. 269.
- [9] Манташян А.А., Погосян М.Дж. // Авт.свид.№1348329, 1987.
- [10] Погосян М.Дж., Алхазян К.Г., Манташян А.А. // Авт.свид. №1768570, 1992.
- [11] Погосян М.Дж. // Хим.ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 12.
- [12] Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1958, Т. 119, с. 520.
- [13] Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A., Vedeneev V.I., Teitelboim M.A. // Jour. chem. kin., 1982, V. 14, p.1231.
- [14] Arsentiev S.D. Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13 №2, p. 125.
- [15] Погосян М.Дж. // Сб. тезисов симпозиума "Химическая наука Армении на пороге XXI века" Ереван, 2000 г., с. 186.
- [16] Poghosyan M. International Conference "Nonisothermal Phenomena and Processes", 2006, November 27-December 1, Yerevan, Armenia, p. 91.
- [17] Davis S.G., Law C.K. Wang. H. // Combustion and Flame, 1999, v.119, №4, p.375.
- [18] Li S.C., Williams F.A. // Combustion and Flame, 1999, v. 118, №3, p. 398.
- [19] Погосян Н.М., Погосян М.Дж. // Сб. тезисов докладов "Актуальные проблемы химической науки Армении", июль 17-18 2008 г., Ереван, с. 69.
- [20] Погосян Н.М., Погосян М.Дж. // Труды международной конференции "Современные проблемы химической физики" 21-24 октября 2008 г., Ереван, с. 62.