

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.313.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННОГО РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-БУТАНА

Р. Р. ГРИГОРЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило 2 XI 2011

Изучено влияние температуры на процесс эпексидирования этилена, инициированного реакцией термического газофазного окисления *n*-бутана в условиях, когда этилен сам по себе не окисляется. Показано, что при окислении *n*-бутана в первой секции двухсекционного проточного реактора и подаче этилена во вторую секцию эпексидирование происходит с участием пероксидных радикалов, генерируемых в реакции окисления *n*-бутана. Установлено, что зависимости скорости накопления оксида этилена от температуры как в первой, так и во второй секциях реактора проходят через максимум.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 17.

Оксид этилена является крупнотоннажным продуктом органического синтеза, используемым в различных областях химической промышленности [1-6].

Промышленное применение нашли только два способа получения оксида этилена: действие щелочей на этиленхлоргидрин [1] и окисление этилена на серебряных катализаторах [7]. Реакция взаимодействия этиленхлоргидрина с щелочами приводит к образованию значительного количества хлорсодержащих отходов, загрязняющих окружающую среду. В связи с этим в настоящее время в промышленных масштабах практически весь оксид этилена получают прямым окислением этилена воздухом или кислородом на поверхности катализатора [8-11]. Наиболее эф-

фективными катализаторами эпексидирования этилена являются серебро и его соединения, которые позволяют получать целевой продукт с селективностью, превышающей 70% [12]. Однако в процессе эксплуатации катализаторы, вследствие старения и отравления ядами, теряют активность и подлежат периодической регенерации. Следует учитывать также, что данный метод предъявляет особые требования к чистоте исходного углеводородного сырья. Наибольшую опасность для серебряных катализаторов представляют соединения серы, которые являются естественным спутником природного углеводородного сырья, и ацетилен; нежелательно присутствие других углеводородов, а также водорода и оксидов углерода.

Вышесказанное приводит к выводу о том, что изучение и разработка газофазных некаталитических процессов получения оксидов олефинов является актуальной задачей. Эти процессы характеризуются простотой конструкции реактора, исключением из технологии хлора, отказом от применения дорогих катализаторов, отсутствием особых требований к чистоте исходного сырья.

Возможность эпексидирования этилена при низких температурах, при которых этилен сам по себе не окисляется, впервые была показана при совместном окислении этилена и *n*-бутана [13].

В предыдущих работах [14-16] нами было показано, что при проведении процесса в двухсекционном реакторе пероксидные радикалы, генерируемые в реакции газофазного термического окисления метана, значительно повышают скорость эпексидирования этилена, по сравнению с процессом окисления этилена в отсутствие инициирования. Было установлено также, что инициирование процесса эпексидирования этилена можно осуществить реакцией газофазного термического окисления *n*-бутана [17]. При этом показано, что скорость накопления оксида этилена во второй секции двухсекционного реактора имеет максимум на кривых зависимости от состава иницирующей углеводород-кислородной смеси и времени её пребывания в первой секции.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния температуры в обеих секциях реактора на процесс эпексидирования этилена, иницированного реакцией термического окисления *n*-бутана.

Экспериментальная часть

Схема реакционного узла для проведения процессов сопряженного эпексидирования этилена описана в [14]. Смесь *n*-бутана с кислородом подавалась через уплотнительный штуцер в первую секцию кварцевого реактора, где происходило окисление бутана с образованием пероксидных радикалов. Этилен подавался во вторую секцию реактора через капилляр. Разделение реактора на секции производилось с помощью пе-

регородки, представляющей собой пакет кварцевых трубок. Реактор обогревался двумя независимыми электрическими печами, что позволяло устанавливать разные температуры в секциях реактора. Подробное описание методов хроматографического и фотокolorиметрического анализов приведено в [14, 17].

Результаты экспериментов и обсуждение

В табл. 1 приводятся концентрации основных продуктов реакции, измеренные при различных температурах в 1 секции реактора.

Таблица 1

Влияние температуры в первой секции реактора на выход продуктов реакции.

$C_4H_{10} : O_2 = 0.21$; $T_2 = 683\text{ K}$; $Q_1 = 1.30\text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 2.30\text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86.7\text{ кПа}$

№	Температура в 1 секции, Т, К	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
		CH_3OH	CH_3CHO	C_2H_4O	$HCHO$	CO
1	610	0.581	0.549	1.186	0.418	1.72
2	623	0.563	0.544	1.654	0.443	1.75
3	638	0.558	0.536	1.783	0.451	1.78
4	657	0.552	0.533	1.773	0.450	1.78
5	673	0.562	0.531	1.818	0.448	1.83
6	683	0.536	0.512	1.705	0.453	1.91
7	700	0.492	0.486	1.668	0.472	2.16
8	723	0.465	0.434	1.329	0.479	2.31

На рис. 1 приводится зависимость средней скорости накопления оксида этилена от температуры в первой секции реактора. Скорость накопления рассчитывалась на основании данных табл. 1 по формуле $W_{C_2H_4O} = [C_2H_4O]/(\tau_2)$, где: $W_{C_2H_4O}$ – средняя скорость накопления оксида этилена (кПа/с), $[C_2H_4O]$ – парциальное давление оксида этилена на выходе из реактора (Па), (τ_2) – время пребывания реагирующей смеси во второй секции реактора (с).

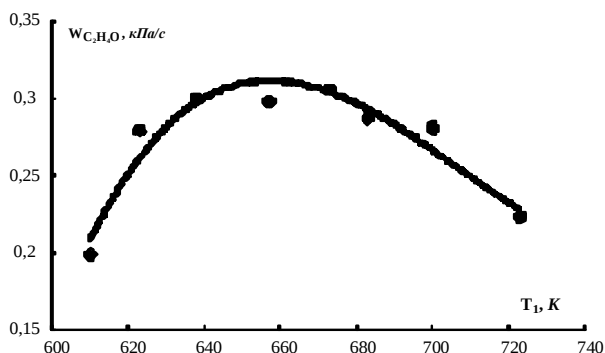


Рис. 1. Зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры в 1 секции реактора. $C_4H_{10} : O_2 = 0.21$; $T_2 = 683 K$; $Q_1 = 1.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 2.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86.7 \text{ кПа}$.

Как видно из рис. 1, скорость накопления оксида этилена максимальна при температуре в первой секции $T_1 = 650\text{--}660 K$. При уменьшении или увеличении температуры происходит уменьшение скорости накопления оксида этилена. Очевидно, это связано с тем, что окисление метана является вырожденно-разветвлённым процессом, вследствие чего время достижения максимальной концентрации пероксидных радикалов в первой секции реактора меняется с изменением температуры. При низких температурах ($T_1 < 640 K$) концентрация радикалов за установленное время контакта не успевает достичь максимума и поэтому скорость накопления оксида этилена во второй секции меньше максимальной. При температурах $T_1 > 670 K$ процесс окисления при заданном времени контакта начинает тормозиться из-за расхода 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 изменении температуры во второй секции реактора, приводятся в табл. 2.

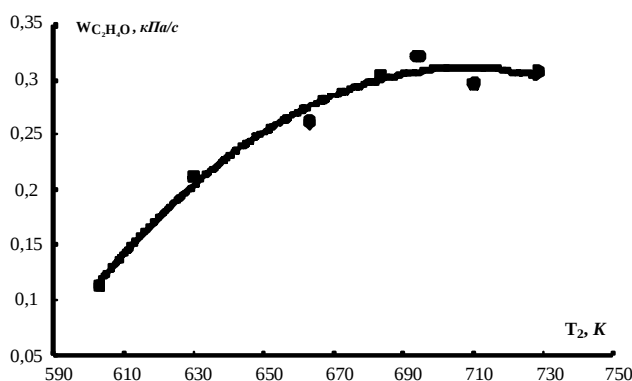


Рис. 2. Зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры во 2 секции реактора. $C_4H_{10} : O_2 = 0.21$; $T_1 = 673 K$; $Q_1 = 1.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 2.30 \text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86.7 \text{ кПа}$.

Влияние температуры во второй секции реактора на выход продуктов реакции.
 $C_4H_{10} : O_2 = 0.21$; $T_1 = 673\text{ K}$; $Q_1 = 1.30\text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 2.30\text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86.7\text{ кПа}$

№	Температура во 2 секции, K	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
	T ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	C ₂ H ₄ O	HCHO	CO
1	603	0.529	0.537	0.770	0.412	1.65
2	630	0.532	0.536	1.370	0.441	1.72
3	663	0.543	0.532	1.602	0.449	1.77
4	683	0.562	0.531	1.818	0.448	1.79
5	694	0.558	0.512	1.887	0.470	1.83
6	710	0.553	0.485	1.702	0.465	1.92
7	728	0.541	0.473	1.720	0.467	2.14

На рис. 2 приводится зависимость средней скорости накопления оксида этилена от температуры во второй секции реактора, построенная на основе данных табл. 2. Как видно из рис. 2, повышение температуры в интервале 600-690 K приводит к увеличению скорости накопления оксида этилена в 2.8 раза. Поскольку условия окисления бутана 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 эпоксицирования при росте температуры. При дальнейшем увеличении температуры скорость накопления оксида этилена меняется мало. По-видимому, увеличение константы скорости эпоксицирования компенсируется ускоряющимся расходом оксида этилена при высоких (>700 K) температурах. Об этом свидетельствуют также уменьшение концентраций других кислородсодержащих продуктов реакции (табл. 2, пп. 5-7) и увеличение концентрации продукта глубокого окисления – монооксида углерода. При температуре во второй секции $T = 683\text{ K}$ (табл. 2, п. 4) селективность (S) превращения этилена в оксид этилена составляет $\approx 87\%$ при конверсии этилена $\approx 6\%$. Расчет селективности проводился по формуле

$$S = [C_2H_4O]/\Delta[C_2H_4](100\%,$$

где S – селективность, $[C_2H_4O]$ – концентрация оксида этилена на выходе из реактора, $\Delta[C_2H_4]$ – расход этилена.

Таким образом, показано, что пероксидные радикалы, генерируемые в реакции газозафазного термического окисления *n*-бутана, могут эпоксидировать этилен в условиях, когда этилен сам по себе не окисляется. Характер зависимости скорости накопления оксида этилена от температуры реактора в обеих секциях свидетельствует о протекании реакции эпоксидирования: $C_2H_4 + RO_2 \rightarrow C_2H_4O + RO$.

**ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ *n*-ԲՈՒՏԱՆԻ ՋԵՐՄԱՑԻՆ ԳԱԶՓԱՅԱԶ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԷԹԻԼԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ**

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է էթիլենի էպօքսիդացումը, հարուցված *n*-բուտանի ջերմային գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայով: Փորձերը կատարվել են շիթային պայմաններում ($P = 86.7$ կՊա և $C_2H_4 : O_2 = 0.21$) երկսեկցիոն ռեակտորում: Ցույց է տրվել, որ երբ *n*-բուտանի օքսիդացումը իրականացվում է ռեակտորի առաջին սեկցիայում, իսկ էթիլենը տրվում է երկրորդ սեկցիայ, էպօքսիդացումն 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:

**THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON ETHYLENE EPOXIDATION
PROCESS PROMOTED BY *n*-BUTANE GAS-PHASE THERMIC OXIDATION**

R. R. GRIGORYAN and S. D. ARSENTEV

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

Ethylene epoxidation promoted by butane 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 $P = 86.7$ kPa and $C_2H_4 : O_2 = 0.21$. It was shown that when butane was oxidized in the first section of the reactor and ethylene was put into the second section, epoxidation of olefine occurred through the alkylperoxy radical interaction with double bond of olefine. It was established that the dependences of epoxidation rate on temperatures in both sections of the reactor passed through maximum. The substitution of butane with inert gas (argon) in the first section led to significant decrease of rate of ethylene oxide accumulation in the second section.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зимаков П.В., Дымент О.Н., Богословский Н.А., Вайсберг Ф.И., Степанов Ю.Н., Колчина Н.А., Казарновская Р. Ш., Соколова В.А., Козлова Ю.А., Вол Ю.Ц., Шишаков Н.А. Окись этилена. М., Химия, 1967, 320 с.

- [2] *Gunardson H.* Industrial gases in petrochemical processing. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998, p. 131.
- [3] *Mechon D., Eldridge E.* // Jet Propulsion, 1955, v. 25, p. 544.
- [4] *Green S., Gordon S.* // Jet Propulsion, 1957, v. 27, p. 798.
- [5] *Altwick E., Garriett A.* / Patent. USA. №3106582. 8/10-1963.
- [6] *Barry J., Schneiderman H.* / Patent USA. №3048350. 23/7-1963.
- [7] *Слинько М.Г.* // Вестник Российской академии наук, 2001, т. 71, №7, с. 635.
- [8] *Chauvel A., Lefebvre G.* Petrochemical processes. v. 2. Major Oxygenated, Chlorinated and Nitrated Derivatives. 2nd ed. Paris: Editions Technip., 1989, 424 p.
- [9] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, v. 9, 4th ed., New York: John Wiley & Sons, 1994. 1112 p.
- [10] Encyclopedia of chemical processing and design. Edited by J. J. McKetta, W. A. Cunningham. New York: Marcel Dekker, Inc., 1984, 520 p.
- [11] Состояние рынка и производства окиси этилена и продуктов ее переработки. Обзорная информация. ОАО «НИИТЭХим». М., 2000, 30 с.
- [12] *Рубанк М.Я., Гороховатский Я.Б.* Неполное каталитическое окисление олефинов. К., Техника, 1964, 196 с.
- [13] *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №9, с. 778.
- [14] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №3-4, с. 320.
- [15] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 276.
- [16] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Нефтехимия, 2011, т. 51, №6, с. 456.
- [17] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №2, с. 196.