

**ՆԱՀԱՍՏԱՆԻ ՆԱՆՐԱԴԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Նայաստրանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 70, №1-2, 2017 Chemical Journal of Armenia

УДК 541.128

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА ПРОПИЛЕНА
ПРИ СОПРЯЖЕННОМ ОКИСЛЕНИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Н. М. ПОГОСЯН^а, М. Дж. ПОГОСЯН^а, О. В. ШАПОВАЛОВА^б, Л. Н. СТРЕКОВА^б,
В. С. АРУТЮНОВ^б и Л. А. ТАВАДЯН^а**

^а Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. Паруйра Севака, д. 5/2
Тел: (374-94) 839838 E-mail: narek-poghosyan@mail.ru
Тел: (374-93) 349455 E-mail: m-poghosyan@mail.ru
E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

^б Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4
Тел: (926) 6619176 E-mail: shapovalova.oksana@gmail.com
Тел: (499)137-63-20 E-mail: strekova@chph.ras.ru
Тел: (495)939-72-87 E-mail: v_arutyunov@mail.ru

Поступило 27 III 2017

Рассмотрены возможности повышения выхода пропилена путем сопряженного окисления легких углеводородов. Установлено, что введение этилена в исходную пропан-кислородную и метан-кислородную смесь существенно повышает выход пропилена. При этом в определенных условиях вводимый в систему этилен не расходуется и играет роль катализатора образования пропилена. Показана принципиальная возможность некаталитического получения этилена и пропилена непосредственно из метана при его подаче в продукты богатого метанового пламени.

Рис. 8, библиографические ссылки 24.

Легкие олефины относятся к наиболее крупнотоннажным продуктам нефтехимии, суммарное мировое производство которых уже достигло почти 250 млн. т/год, в том числе более 175 млн. т/год этилена и более 75 млн. т/год пропилена. Быстрый рост потребности в этих продуктах определяется постоянным ростом потребления полиэтилена и полипропилена и расширением сферы их технологического применения. Поэтому необходимы надежные источники сырья и эффективные технологии их получения. В первую очередь это касается пропилена,

потребность в котором растет очень быстро, а источники сырья ограничены. Если потребность в этилене все в большей степени удовлетворяется за счет пиролиза этана, в больших объемах выделяемого из природного и, особенно, сланцевого газа, то основным процессом получения пропилена в настоящее время является пиролиз жидкого углеводородного сырья (нафты). Однако преобладающий продукт этого процесса – этилен. При термическом пиролизе даже этан-пропановой смеси при суммарном выходе олефинов до 66% выход пропилена составляет всего 14-22% [1].

Кроме того, получение этилена в принципе возможно непосредственно из метана путем каталитической окислительной конденсации метана (ОКМ) в этан и этилен [2-4]. После более чем тридцатилетних усилий большого числа исследователей из многих стран мира компанией *SiluriaTechnologies* недавно было анонсировано начало опытно-промышленной реализации процесса ОКМ [5]. Поэтому проблема удовлетворения растущего спроса на пропилен обостряется. Прогнозируется даже возможность возникновения в ближайшие годы серьезного разрыва между реальным производством пропилена и потребностью в этом продукте.

Сейчас достигнуты определенные успехи в реализации сложных многостадийных процессов конверсии природного газа в метанол с последующим превращением последнего на цеолитах в олефины (процесс МТО компании UOP) или пропилен (процесс МТР компании Lurgi) [6], которые уже реализованы в промышленных масштабах и активно внедряются в Китае. Возможен и другой вариант многостадийного процесса на основе превращения природного газа в синтез-газ и далее в продукты синтеза Фишера-Тропша с последующим получением олефинов пиролизом бензиновой фракции [7]. Однако сложность этих многостадийных процессов и очень высокие капитальные затраты стимулируют поиск более простых и эффективных решений.

В данной работе исследованы альтернативные возможности получения или повышения выхода пропилена за счет перехода к окислительному пиролизу или сопряженному окислению углеводородов, в том числе этилена и метана или этилена и пропана (рис. 1). Кроме того, показана принципиальная возможность получения этилена и пропилена при введении метана в продукты богатого метанового пламени. Более подробно эти возможности рассмотрены нами в работе [8].

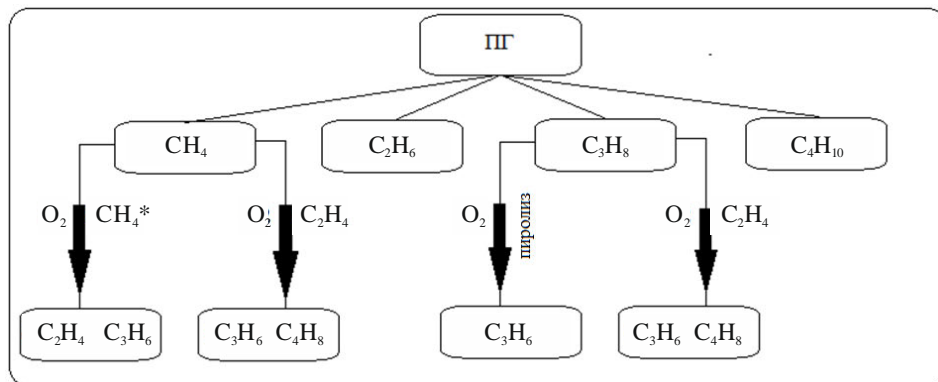


Рис. 1. Возможные методы получения или повышения выхода пропилена.

Экспериментальная часть

При проведении данных исследований использовали в основном две экспериментальные методики: метод двухсекционного проточного реактора, разработанный в ИХФ НАН РА [9], и методику на основе взаимодействия углеводородов с продуктами богатого плоского пламени, разработанную в ИХФ РАН.

В основе методики двухсекционного реактора [9] лежит идея физического разделения и раздельного осуществления различных стадий химического процесса. При этом каждая стадия протекает при оптимальных для неё условиях. В первой секции происходят процессы предварительной химической подготовки реакционной смеси, позволяющие значительно сократить период индукции и температуру процессов во второй секции. Этот метод успешно применялся в ИХФ НАН РА для изучения ряда сложных процессов окислительной конверсии углеводородов [9-11]. Эксперименты проводили в проточных двухсекционных реакторах, изготовленных из кварца или нержавеющей стали. Реакторы представляли собой два независимо нагреваемых цилиндрических объема, отделенных друг от друга перегородкой, представляющей собой пакет кварцевых трубок с внутренним диаметром 0.3 см и длиной 4 см.

Реакторы имели торцевые вводы для термопар, помещенных в предварительно пассивированные борной кислотой кварцевые чехлы, для определения температуры наружной поверхности и газа на оси реактора. Через эти же отводы без нарушения герметичности реактора отбирали пробы для хроматографического анализа продуктов реакции. Давление во всех экспериментах поддерживали равным атмосферному давлению в г. Ереване (650-660 Торр). Более подробно методика двухсекционного реактора и ее применение для изучения сопряженных окислительных процессов описаны в [8, 10-11].

Окислительный пиролиз пропана

В настоящее время основным источником пропилена и более тяжелых олефинов является пиролиз жидкого сырья (нафты). Количество пропилена сильно зависит от типа сырья, однако во всех случаях его выход не превышает 14-16 масс.%. Преобладающим продуктом является более стабильный этилен, поэтому проблема повышения выхода пропилена крайне актуальна. Хотя сейчас активно разрабатываются такие методы целевого получения пропилена, как каталитический пиролиз, глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, метатезис и ряд других [12], их доля к 2016 г. прогнозировалась на уровне всего 20%.

Переход к окислительному пиролизу пропана представляется наиболее простым и логичным методом повышения выхода пропилена. Газофазный оксипиролиз легких алканов активно исследовали в последние годы [13, 14]. Имеющиеся данные однозначно указывают на возможность повышения выхода пропилена за счет введения в эту систему кислорода. Поэтому в двухсекционном реакторе из нержавеющей стали марки 12X17 с диаметром обеих секций 1.4 см и длиной секций 22 и 20 см были проведены эксперименты по изучению влияния температуры [10] и концентрации молекулярного кислорода [11] на окислительный пиролиз пропана. Время пребывания смеси во второй секции реактора во всех экспериментах составляло 2 с.

Температура в первой секции реактора во всех опытах поддерживалась равной 280⁰С, а во второй секции варьировалась в диапазоне 530-820⁰С. Эксперименты проводили с пропан-кислородными смесями разного состава, включая и бескислородный крекинг пропана. Образование кислородсодержащих продуктов (метанола, ацетальдегида, оксида этилена) во всех экспериментах было пренебрежимо мало по сравнению с этиленом и пропиленом.

Как показали результаты, с увеличением температуры конверсия пропана быстро увеличивается. Выход этилена монотонно растет с температурой, а выход пропилена проходит через максимум примерно при 650⁰С и затем резко падает (рис. 2). Это приводит к некоторому снижению при высоких температурах и суммарного выхода олефинов.

Увеличение отношения C₃H₈:O₂ несколько повышает выход пропилена, снижая при этом выход этилена. Быстрое увеличение с ростом температуры вклада газофазных процессов приводит к снижению выхода CO₂, который образуется преимущественно в гетерогенных реакциях на поверхности реактора [14]. Постоянное повышение с температурой выхода метана и снижение выхода СО при температурах выше 750⁰С

указывает на увеличение вклада в конверсию пропана реакций термического крекинга.

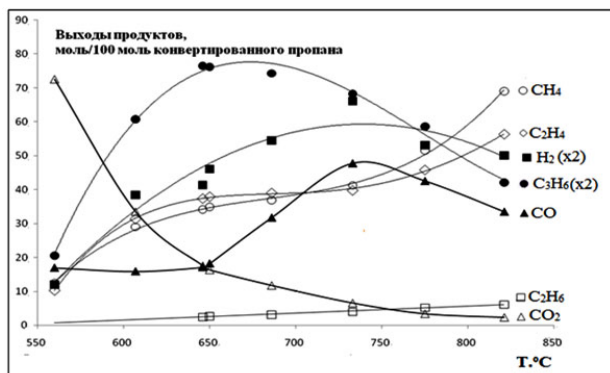


Рис. 2. Зависимость мольного выхода (моль/100 моль конвертированного пропана) метана, этана, этилена, пропилена (x2), водорода (x2), монооксида углерода и диоксида углерода от температуры реактора. P = 650 Torr, C₃H₈:O₂ = 4:1, τ = 2 с.

Введение кислорода, повышая скорость процесса, в то же время увеличивает расход пропана на образование оксидов углерода. Но для всех исследованных составов реагентов с увеличением температуры происходит быстрое увеличение отношения $([C_2H_4] + [C_3H_6])/[CO] + [CO_2]$. Причем, чем меньше концентрация кислорода в исходной смеси, тем сильнее рост этого отношения с повышением температуры. Наиболее резкое увеличение этого отношения наблюдалось для смеси C₃H₈:O₂ = 10:1.

Принципиальное значение при конверсии пропана в олефины имеет отношение концентрации пропилена и этилена в продуктах реакции. На рис.3 представлена зависимость этого соотношения от температуры для разных исходных составов реагирующей смеси. Для всех составов отношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ проходит через максимум, который для кислородсодержащих смесей достигается при 620-660⁰C, а при пиролизе пропана — при 720-750⁰C. При этом при окислительном пиролизе соотношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ заметно выше и даже превышает значение 1, что является следствием увеличения скорости окислительного дегидрирования пропана по сравнению со скоростью его термического крекинга с разрывом С-С связи. Причем это максимальное значение достигается при значительно более низких температурах.

При температурах выше 750⁰C температурная зависимость отношения $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ для всех концентраций кислорода, включая пиролиз при отсутствии кислорода, практически одинакова, что свидетельствует о преобладании при этих температурах термического пиролиза. Максимального значения соотношение $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ достигает при концентрации кислорода -11%, соответствующей смеси C₃H₈:O₂ = 8:1.

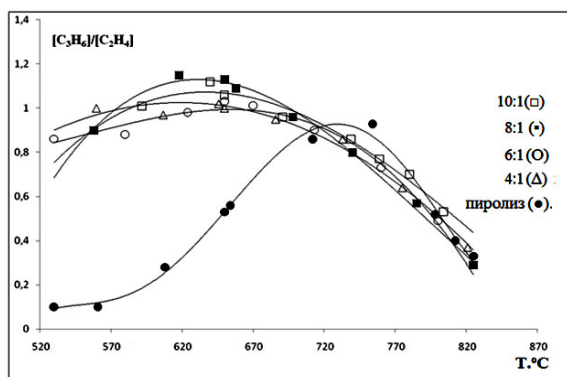
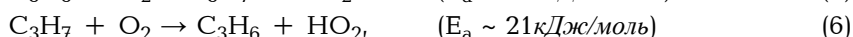
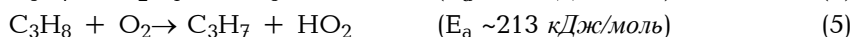
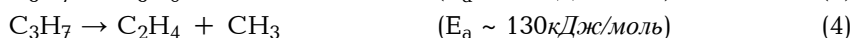
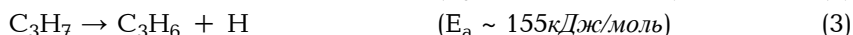
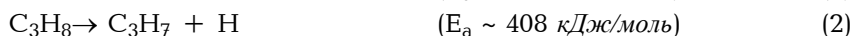
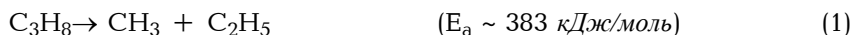


Рис. 3. Зависимость отношения выхода пропилена и этилена от температуры реактора для смесей $C_3H_8:O_2 = 10:1$ (\square), $8:1$ (\star), $6:1$ (\circ), $4:1$ (Δ) и пиролиза пропана (\bullet). $P = 650 \text{ Torr}$, $\tau = 2 \text{ с}$.

Таким образом, в диапазоне температур 530-690⁰С присутствие молекулярного кислорода в исходной реакционной смеси заметно увеличивает относительный выход пропилена по сравнению с выходом этилена. Ниже представлена схема основных протекающих при этом процессов. Увеличение относительного выхода пропилена, скорее всего, является следствием увеличения скорости образования пропильного радикала по реакции (5) и увеличения вклада в конверсию пропильного радикала реакции его окислительного дегидрирования (6) по сравнению с реакциями его термического крекинга с разрывом С-С (4) и С-Н(3) связей.



Увеличение скорости процесса в присутствии кислорода при 530-690⁰С связано с более лёгким протеканием реакции зарождения цепей (5) по сравнению с пиролизом в отсутствие кислорода по реакциям (1) и (2).

Так как при оксипиролизе с повышением концентрации кислорода из-за образования оксидов углерода селективность образования олефинов неизбежно снижается, выбор оптимальной концентрации кислорода очень важен. На рис. 4 представлена зависимость мольных соотношений продуктов окислительной конверсии от концентрации кислорода в исходной смеси. Хотя увеличение концентрации кислорода в исходной смеси повышает конверсию пропана, при этом монотонно растёт выход оксидов углерода, т.е. снижается селективность образования олефинов. Максимальное значение соотношения $(C_3H_6)/(C_2H_4)$ достигает при начальной концентрации кислорода примерно 11% об., которую можно рассматривать как оптимальную.

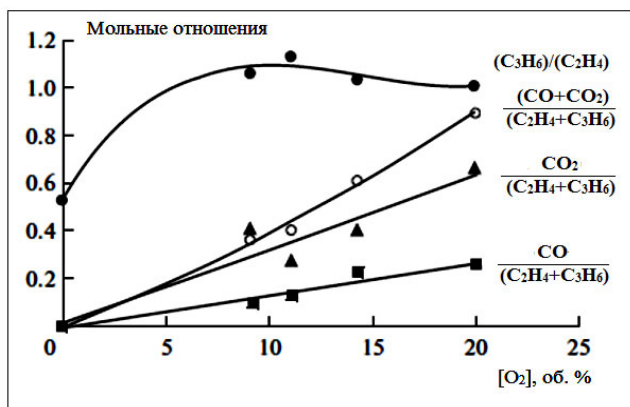


Рис. 4. Зависимость мольных отношений продуктов окислительной конверсии от концентрации кислорода в исходной смеси.
 1 - $(C_3H_6)/(C_2H_4)$,
 2 - $(CO+CO_2)/(C_2H_4+C_3H_6)$,
 3 - $(CO_2)/(C_2H_4+C_3H_6)$,
 4 - $(CO)/(C_2H_4+C_3H_6)$.
 $P = 650 \text{ Torr}$, $T = 650^\circ\text{C}$,
 $\tau = 2 \text{ с}$.

Таким образом, переход к окислительному пиролизу пропана позволяет не только повысить его конверсию и снизить температуру процесса, но и заметно, почти до значения 1.2 повысить отношение выхода пропилена к этилену, которое достигает максимума при $T \sim 620-660^\circ\text{C}$ и концентрации кислорода $\sim 11\%$ об. Дальнейшее повышение температуры процесса приводит к более быстрому снижению выхода пропилена по сравнению с выходом этилена. Полученные результаты позволяют рассматривать газофазный окислительный пиролиз пропана как перспективное направление повышения выхода пропилена.

Сопряженное окисление пропана и этилена

Повышение выхода пропилена при окислительном пиролизе пропана возможно и при его совместном (сопряженном) окислении с таким относительно доступным и дешевым продуктом, как этилен. Вообще сопряженное окисление легких углеводородов можно рассматривать как очень перспективное, хотя это пока малоизученное направление развития газохимии. Главная проблема в том, что до сих пор не имеются достаточно надежные кинетические модели окисления C_1-C_4 углеводородов, которые позволяли бы точно прогнозировать такие процессы. Поэтому основным источникам информации пока остаются экспериментальные исследования.

Сопряженное окисление пропана и этилена исследовали в двухсекционном кварцевом реакторе диаметром 4.5 см с длиной секций 16 см и 17 см и временем пребывания смеси во второй секции реактора 4.5 с [15]. Температура в первой секции реактора поддерживалась постоянной и равной 250°C , а во второй варьировалась в пределах $485-780^\circ\text{C}$. Работали с двумя наборами реагентов. В первой группе экспериментов изучали окисление пропана в присутствии азота (смеси состава $N_2:C_3H_8:O_2 = 3:5:1$ и $4.5:8:1$), а во второй группе — окисление пропана при замеще-

нии азота таким же количеством этилена (смеси состава $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 3:5:1$ и $4.5:8:1$).

С повышением температуры закономерно увеличивается конверсия как пропана, так и этилена. Присутствие этилена несколько снижает конверсию пропана, но более существенно влияет на соотношение углеродсодержащих продуктов его окисления: при его добавлении в исходную смесь увеличивается концентрация пропилена, бутана, бутенов и оксида этилена. Следует отметить, что как в присутствии, так и при отсутствии этилена в исходной смеси концентрации кислородсодержащих продуктов (метилового спирта, уксусного альдегида, формальдегида) пренебрежимо малы.

Поскольку при окислении пропана в присутствии этилена этилен является как исходным реагентом, так и одним из продуктов реакции, представлялось интересным подобрать такие условия и такой состав смеси, при котором в ходе процесса расход этилена на образование продуктов окисления компенсировался бы его образованием при конверсии пропана. В этом случае при циклической организации процесса с промежуточным выделением продуктов (за исключением этилена) не было бы необходимости дополнительно вводить этилен в исходную смесь, поскольку его постоянное присутствие обеспечивалось бы за счет окисления более дешевого пропана. Было установлено, что вышеуказанное условие обеспечивается при окислении смеси с мольным отношением реагентов $C_2H_4:C_3H_8:O_2 = 4.5:8:1$, т.е. при выбранных условиях при окислении такой смеси концентрации этилена до и после реакции практически одинаковы.

Температурная зависимость концентраций продуктов окислительно-го пиролиза смеси состава $C_2H_4:C_3H_8:O_2 = 4.5:8:1$ представлена на рис. 5.

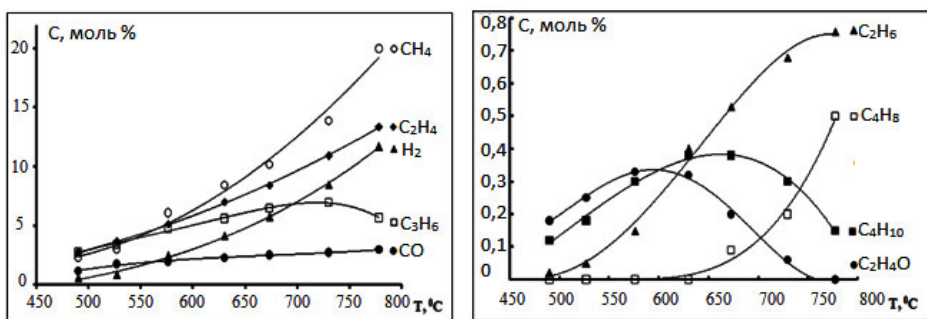


Рис. 5. Температурная зависимость концентраций продуктов окислительно-го пиролиза смеси состава $C_2H_4:C_3H_8:O_2 = 4.5:8:1$. $P = 660$ Торр, $\tau = 4.5$ с.

Сравнительная температурная зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена при окислении смесей состава $N_2:C_3H_8:O_2 = 4.5:8:1$ и $C_2H_4:C_3H_8:O_2 = 4.5:8:1$ представлена на рис. 6.

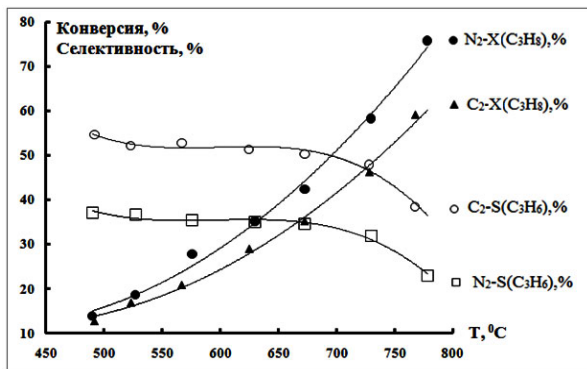


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии пропана $X_{(C_3H_8)}$ и селективности образования пропилена $S_{(C_3H_6)}$ при окислении смесей состава $N_2:C_3H_8:O_2 = 4.5:8:1$ и $C_2H_4:C_3H_8:O_2 = 4.5:8:1$. $P = 660 \text{ Torr}$, $\tau = 4,5 \text{ с}$.

Хотя присутствие этилена немного снижает конверсию пропана, селективность образования пропилена при этом заметно возрастает (рис. 6). Закономерности накопления продуктов в присутствии и в отсутствие этилена в смеси практически одинаковы, но заметно, что почти в два раза повышается концентрация таких ценных продуктов, как бутилены и оксид этилена.

Наиболее интересный результат заключается в том, что при определенных условиях концентрация этилена до и после реакции может быть практически одинаковой, т.е. фактически в процессе окисления расходуется только более доступный и дешевый пропан. Но при этом за счет присутствия этилена, который в данном случае можно рассматривать как катализатор, достигается более высокая концентрация пропилена и таких ценных продуктов, как бутилены и оксид этилена. Таким образом, окислительный пиролиз пропана в присутствии этилена, практически не расходуемого в этой реакции этилена, можно рассматривать как перспективное направление создания более селективной технологии получения пропилена непосредственно из пропана. Кроме того, при совместном получении пропилена и этилена (а это имеет место в большинстве современных процессов) частичная рециркуляция этилена может быть использована для корректировки соотношения получаемых олефинов и повышения относительного выхода пропилена.

Сопряженное окисление метана и этилена как источник пропилена

Еще одним источником получения пропилена, причем из более дешевого и доступного углеводородного сырья, может стать сопряженный процесс парциального окисления смесей метана с этиленом. Принципиальная возможность повышения выхода пропилена при окислении пропана и его совместном окислении с метаном была показана в свое время в серии работ ИХФ НАН РА [16-18]. Проведенные недавно исследования совместного газофазного окисления метана и этилена в двухсекционном кварцевом реакторе позволили более подробно изучить

этот процесс и провести сравнение процессов окисления этилена в присутствии азота и при замещении азота метаном (рис.7) [19, 20].

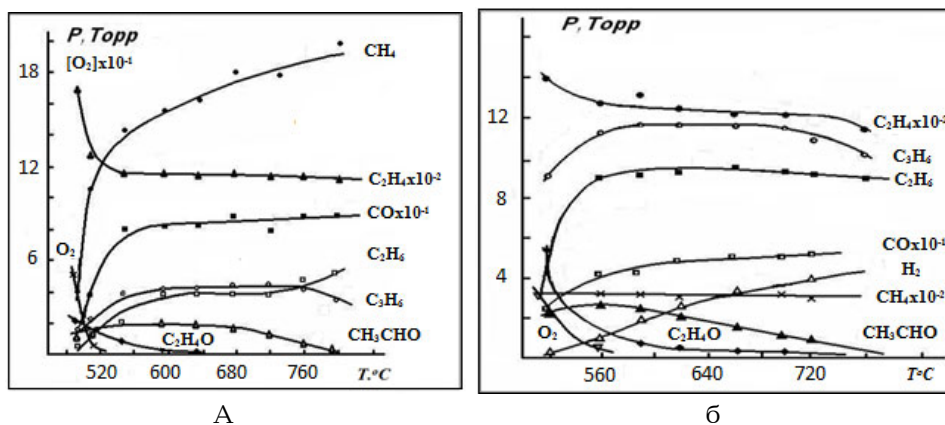


Рис. 7. Температурная зависимость остаточного парциального давления реагентов и парциального давления продуктов окисления газовых смесей состава а) N_2 : C_2H_4 : O_2 = 4:2:1 и б) CH_4 : C_2H_4 : O_2 =4:2:1 ($[O_2] \times 10^{-1}$).

При качественно одинаковом составе продуктов окисления обеих смесей их количественный состав существенно отличался. В продуктах окисления этилена в присутствии азота преобладает монооксид углерода, а парциальное давление остальных продуктов, таких, как метан, пропилен, этан и уксусный альдегид, значительно ниже. Конверсия кислорода растет с повышением температуры, и при данном времени реакции при 530 °C достигает практически 100%. Повышение температуры выше 530 °C не оказывает заметного влияния на конверсию этилена, а также на парциальное давление образующихся продуктов — пропилена, этана и монооксида углерода. Это, скорее всего, обусловлено низкой скоростью конверсии этих соединений в отсутствие уже выработавшегося кислорода. Однако парциальное давление метана при повышении температуры монотонно растет, вероятно, вследствие пиролиза этилена и промежуточных соединений. Парциальное давление ацетальдегида и оксида этилена с увеличением температуры, напротив, снижается вследствие их сравнительно высокой реакционной способности.

При замене азота на метан при температурах около 530 °C остаточная концентрация реагентов несколько выше (рис. 7б), из чего можно сделать вывод, что замена азота метаном приводит к некоторому торможению окисления. Такое ингибирующее действие метана на окисление более тяжелых углеводородов при температурах ниже 600 °C отмечалось и в других работах [21]. Однако присутствие метана заметно повышает парциальное давление всех продуктов окисления этилена, кроме CO. Парциальное давление CO в смеси с метаном (рис. 7б) приблизительно в 1.5 раза ниже, чем в смеси с азотом (рис. 7а). Концентрация пропилен-

на в исследованном температурном диапазоне растет с повышением температуры, в то время как концентрация оксида этилена быстро падает. Таким образом, изменяя условия, можно оптимизировать выход того или иного продукта.

По-видимому, основная роль метана в этом процессе состоит в том, что он является дополнительным источником метильных радикалов, приводящих к увеличению парциального давления большинства продуктов реакции. Образование пропилена происходит, скорее всего, по реакции (7) при присоединении метильного радикала к этилену с образованием пропильного радикала, из которого затем по приведенным выше реакциям (3) и (6) образуется пропилен.



Таким образом, роль метана при окислении метан-этиленовых смесей сводится, главным образом, к дополнительной генерации свободных радикалов CH_3^\bullet , дальнейшие реакции которых приводят к образованию пропильных радикалов $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ и далее пропилена, т. е. получению олефина с большим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде. С этой точки зрения данный процесс выгодно отличается от традиционных, таких, как дегидрирование и крекинг предельных углеводородов, в которых получают олефины с числом атомов углерода, равным или меньшим, чем в исходном углеводороде.

Возможность частичного превращения этилена с помощью таких недорогих реагентов, как метан и кислород, в более востребованный и дефицитный пропилен позволит корректировать соотношение этих базовых крупнотоннажных продуктов при их совместном производстве. В том же случае, если будет освоена промышленная технология окислительной конденсации метана в этилен [5], этот процесс может стать особенно интересным и востребованным, поскольку появится возможность с использованием того же метана конвертировать часть полученного из метана этилена в пропилен.

Активация радикального окисления легких углеводородов продуктами богатого пламени метана

Наиболее привлекательной целью газохимии остается разработка процессов, которые позволяли бы получать все основные газо- и нефтехимические продукты непосредственно из наиболее доступного, дешевого и обильного сырья — метана. Один из таких процессов — окислительная конденсация метана в этан и этилен [2-5], в которой метан является источником метильных радикалов, получаемых при его каталитической активации. В то же время интенсивным источником метильных

радикалов является метановое пламя, особенно при горении в условиях недостатка кислорода (богатые пламена).

В настоящее время разработаны методы получения богатых пламен метана, стабилизированных поверхностью проницаемой матрицы [22, 23], которые могут служить эффективным источником метильных радикалов. На основе этого нами была разработана методика окислительной конверсии углеводородов, инициированной богатыми пламенами [24]. В качестве источника метильных радикалов использовали плоское богатое пламя метана, ввод различных углеводородов в которое может привести к образованию этилена, пропилена и других ценных продуктов. Такая организация процесса может стать реальным прототипом промышленной технологии получения олефинов, основанной на взаимодействии углеводородов с метильными радикалами.

Для исследований использовали лабораторную установку с матричной горелкой плоского пламени, более подробно описанную в [8]. Реактор представлял собой кварцевый цилиндр, закрытый металлическими фланцами, стянутыми наружными шпильками. Внутри реактора расположены матричная горелка плоского пламени с системой подачи метана и воздуха, изготовленное из кварца устройство для подачи исследуемых газов на матрицу, подвижная термopара и кварцевый пробоотборник. Изменением расхода и соотношения подаваемых газов можно варьировать тепловыделение на поверхности матрицы и время пребывания газовой смеси в реакторе. Конвертируемый газ (в данном случае — метан) подавался в реактор через кварцевый ввод специальной конструкции. Верхняя часть кварцевого ввода выполнена в виде спирали, что позволяет подогреть подаваемый газ отходящим горячим потоком реагентов и таким образом снизить эффект охлаждения поверхности матрицы подаваемым газом. От спирали газовый поток подается по двум параллельным кварцевым трубкам к нижнему кварцевому кольцу, в котором по окружности с интервалом примерно в 1 см выполнены отверстия диаметром ~0.5 мм, направленные под углом 45° к поверхности матрицы. Отбор продуктов для хроматографического анализа осуществляется через перемещаемый кварцевый капилляр, расположенный на оси реактора.

Горелочное устройство с проницаемой плоской матрицей стабилизирует фронт пламени над ее поверхностью. Благодаря интенсивному конвективному и радиационному теплообмену фронта пламени с поверхностью матрицы она разогревается примерно до 600-800°C. Проходящая сквозь нее газоздушная смесь разогревается примерно до этой же температуры, что приводит к расширению пределов горения, обеспечивая устойчивое горение богатых смесей с высокой концентрацией радикалов.

Температура на поверхности матрицы, изготовленной из пенонихрома, поддерживалась в интервале от 792 до 807°C. При этом температура газового потока над матрицей была в диапазоне от 596 до 610°C. Снижение температуры связано в основном с подачей сверху на матрицу дополнительного газового потока с более низкой, несмотря на предварительный подогрев продуктами пламени, температурой. Давление было атмосферным. В горелочное устройство подавали потоки метана и воздуха с расходом 12 и 76 мл/с, соответственно. Расход дополнительного потока метана, подаваемого в продукты горения над плоской матрицей, варьировали в диапазоне от 0.36 до 2.52 мл/с.

Были проведены две серии экспериментов. В первой серии при постоянном расходе метана и воздуха через матричную горелку и соответственно постоянной температуре поверхности матрицы, в поток продуктов горения подавали дополнительный поток метана в количестве от 3 до 21% относительно потока метана, подаваемого в горелку. Во второй серии для сравнения вместо дополнительного потока метана подавали такой же поток азота. В качестве основного параметра определяли селективность образования продуктов по углероду, которую рассчитывали как отношение содержания углерода в данном продукте ко всему подаваемому углероду, т.е. сумме углерода в метане, поступающем в горелочное устройство и дополнительно на поверхность матрицы.

По мере увеличения дополнительного потока метана на матрицу селективность образования этилена в продуктах реакции увеличивалась почти в три раза. Также быстро росла селективность образования пропилена, которая без дополнительного введения метана в продуктах горения не наблюдалась (рис. 8). Кроме того, в продуктах реакции появляются следы бутилена. С увеличением количества метана, подаваемого над матрицей, его полная конверсия (с учетом подаваемого в горелочное устройство) снижалась, но конверсия кислорода при этом всегда оставалась полной.

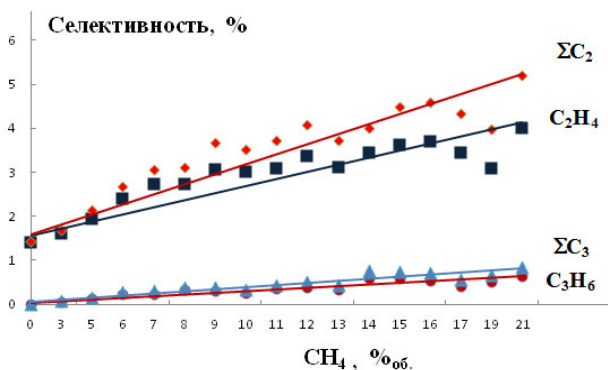


Рис. 8. Зависимость селективности образования C₂H₄, C₃H₆, а также суммы C₂ и C₃ углеводородов от количества вводимого над матрицей метана (в процентах от потока метана, подаваемого в горелку).

По нашему мнению, значительное повышение селективности этилена, а также образование пропилена и других продуктов при введении

дополнительного метана над поверхностью матрицы происходят в результате взаимодействия образующихся в пламени метильных радикалов CH_3^\bullet с добавляемым метаном и последующих реакций. Чтобы убедиться, что образование наблюдаемых продуктов связано именно с дополнительным потоком метана над матрицей, была проведена серия экспериментов, в которой при сохранении остальных параметров процесса добавляемый метан заменялся азотом. Количество подаваемого азота, как и метана в предыдущей серии экспериментов, увеличивали от 3 до 21% от основного потока метана, подаваемого в горелочное устройство. Эти эксперименты показали, что введение азота в пламя не приводит к изменению селективности образования продуктов горения.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность получения этилена и более тяжелых олефинов введением метана в продукты богатого метанового пламени. Можно рассчитывать, что при введении в это же пламя этилена и более сложных углеводородов будет наблюдаться образование более высокой концентрации пропилена, а возможно, и более тяжелых олефинов. Это открывает потенциальную возможность получения этилена и более тяжелых олефинов в некаталитическом газофазном процессе непосредственно из метана — основного компонента природных газов.

В заключение следует отметить следующее. Проведенные исследования показали возможность повышения выхода пропилена в процессах пиролиза газового сырья и создания более селективных некаталитических процессов его получения. Было рассмотрено несколько возможностей. Уже переход от традиционно термического к окислительному пиролизу пропана значительно повышает селективность образования пропилена.

Более интересную возможность открывает совместное (сопряженное) окисление пропана и этилена. Процесс может быть организован таким образом, что этилен в нем практически не расходуется, т.е. фактически выступает в роли катализатора образования пропилена. Это позволяет рассчитывать на возможность создания высокоселективной технологии получения пропилена непосредственно из пропана, являющегося относительно дешевым и доступным сырьем, а также корректировать соотношение этилена и пропилена в процессах их совместного получения.

Показана возможность значительного повышения концентрации пропилена при совместном (сопряженном) окислении этилена и метана. Этот процесс также позволяет корректировать соотношение этилена и пропилена при их совместном получении. Особенно интересным и востребованным такой процесс может стать в том случае, если будет освоена промышленная технология окислительной конденсации метана в

этилен, поскольку, используя то же исходное сырье — метан, можно будет конвертировать часть этилена в пропилен.

Наконец, показана принципиальная возможность получения этилена и более тяжелых олефинов введением метана в продукты богатого метанового пламени. Этот процесс открывает потенциальную возможность прямого получения этилена, пропилена, а возможно, и более тяжелых олефинов непосредственно из метана — основного компонента природных газов.

Полученные результаты могут стать научной основой для разработки альтернативных методов получения пропилена на базе природного газа, включая его основной компонент — метан.

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ԵՒՔԻ ՆՆԱՐԱՎՈՐ ԲԱՐՉՐԱՅՈՒՄԸ ԹԵԹԵՎ ԱԾԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

**Ն. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Զ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Օ. Վ. ՇԱՊՈՎԱՆՈՎԱԿ, Լ. Ն. ՍՏՐԵԿՈՎԱԿ,
Վ. Ս. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՈՎ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ**

Աշխատանքում քննարկվել են թեթև ածխաջրածինների համատեղ գազաֆազ օքսիդացման մի քանի մոտեցումներ, որոնց ընթացքում նկատվել է օլեֆինների ելքի մեծացում՝ Մոտեցումները չորսն են՝ պրոպանի օքսիպիրոլիզը, էթիլենի և պրոպանի զուգորդված օքսիդացումը, էթիլենի և մեթանի համատեղ գազաֆազ օքսիդացումը, ինչպես նաև մեթանի ավելացումը մեթանով հարուստ բոցի արգասիքներին (տեխնոլոգիական այրում)։

Պրոպանի օքսիպիրոլիզը թույլ է տալիս, ի տարբերություն ջերմային պիրոլիզի, գալիորեն իջեցնել ուսակցիայի ջերմաստիճանը և $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ հարաբերության արժեքը մեծացնել 1-ից, ինչը և պրոպիլենին դարձնում է ուսակցիայի հիմնական արգասիքը։

էթիլենի և պրոպանի զուգորդված օքսիդացումը հանգեցնում է պրոպիլենի ելքի նշանակալի աճին։ Ավելին, համապատասխան պայմանների ընտրության պարագայում էթիլենը ուսակցիայի արդյունքում չի ծախսվում և հանդես է գալիս կատալիզատորի դերում, այդ պայմաններում ծախսվում է միայն ավելի էֆան և հասանելի պրոպանը՝ Յուլց է տրվել նաև, որ մեթանի ավելացումը էթիլենի օքսիդացման պրոցեսին գալիորեն մեծացնում է պրոպիլենի ելքը։ Հետևաբար, այս պրոցեսների կիրառմամբ կարելի է մեծացնել պրոպիլենի հարաբերական ելքը օլեֆինների արտադրական պրոցեսում։

Յուլց է տրվել ոչ կատալիտիկ պայմաններում մեթանից անմիջապես պրոպիլեն ստանալու պոտենցիալ հնարավորություն՝ մեթանը մղելով մեթանով հարուստ բոցի արգասիքների մեջ։ Դա հիմք է պնդելու ոչ կատալիտիկ գազաֆազ պրոցեսներում թեթև ածխաջրածիններից, այդ թվում նաև մեթանից օլեֆինների անմիջական ստացման պոտենցիալ հնարավորության մասին։

ON THE POSSIBILITY OF INCREASING THE YIELD OF PROPYLENE AT CONJUGATED OXIDATION OF LIGHT HYDROCARBONS

N. M. POGHOSYAN^a, M. J. POGHOSYAN^a, O. V. SHAPOVALOVA^b, L. N. STREKOVA^b,
V. S. ARUTYUNOV^b and L. A. TAVADYAN^a

^a A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., 0014, Yerevan, Armenia
Gubkin Russian State University of Oil and Gas
65, korp.1, Leninskiy prosp., 119991, Moscow, Russia

^b N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS
4, Kosygin Str., 119991, Moscow, Russia
E-mail: narek-poghosyan@mail.ru
E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

In the present work several approaches directed to the improvement of process of the propylene production, mainly based on the conjugated oxidation of light hydrocarbons were examined. Four different methods were considered, namely the oxidative pyrolysis of propane, conjugated oxidation of propane and ethylene, conjugated oxidation of ethylene and methane, and the interaction of methane with the products of methane-rich flame (technological combustion).

It was shown that oxidative pyrolysis of propane allowed to significantly decrease the reaction temperature in comparison to thermal pyrolysis and increase the $[C_3H_6]/[C_2H_4]$ ratio in the reaction products above the value of 1 thus making propylene the main reaction product.

The oxidation of propane in the presence of ethylene (conjugated oxidation) has demonstrated a significant increase in the propylene yield. Moreover, under appropriate conditions ethylene is not consumed acting only as a catalyst of propylene formation. Under these conditions, only less expensive and more available propane is consumed. It was also shown that the addition of methane during the oxidation of ethylene noticeably increased the yield of propylene. Therefore, these processes can be used to adjust the ratio between the olefins at their combined production so as to enhance the relative yield of propylene.

The principal possibility of non-catalytic production of propylene directly from methane at its feed to the products of methane-rich flame was shown, thus demonstrating the principal possibility to produce olefins in non-catalytic gas-phase processes from light gaseous hydrocarbons, including methane.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Craig R.G., Penny S.J., Schwartz W.A.* // Oil Gas J., Techn., 1983, v. 81, №30, p. 161.
- [2] *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М., Наука, 1998, 361 с.
- [3] *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* // Успехи химии, 2005, т. 74, №12, с. 1216.
- [4] *Galadima A., Muraza O.* // J. Ind. Eng. Chem., 2016, v. 37, p. 1.
- [5] Интернет-ресурс: http://siluria.com/Commercial_Applications/Our_Portfolio
- [6] *Dewaele O., Geers V.L., Froment G.F., Marin G.B.* // Chemical Engineering Science, 1999, v. 54, p. 4385.
- [7] *Карпов А.Б., Мецгерин И.В., Ланидус А.И., Жагфаров Ф.Г., Кондратенко А.Д.* // НефтеГазоХимия, 2016, №1, с. 14.

- [8] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // НефтеГазоХимия, 2016, №2, с. 38.
- [9] *Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, №5, с. 789.
- [10] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №1, с. 11.
- [11] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // Химическая физика, 2015, т. 34, №4, с. 29.
- [12] *Лавренев А.В., Сайфулина Л.Ф., Будучевский Е.А., Богданец Е.Н.* // Катализ в промышленности, 2015, т. 15, №3, с. 6.
- [13] *Veretta, P. Forzatti, Ranzi E.* // J. Catal., 1999, v. 184, p. 469.
- [14] *Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н.* // Успехи химии, 2012, т. 81, с. 790.
- [15] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // Нефтехимия, 2016 (в печати).
- [16] *Погосян М. Дж., Манташян А.А.* Способ получения пропилена: А. с. № 1348329, СССР / Б. И. 1986, № 40.
- [17] *Погосян М.Дж., Алхазян К.Г., Манташян А.А.* Способ совместного получения этилена и пропилена. А. с. № 1768570, СССР / Б. И. 1992, № 38.
- [18] *Погосян М. Дж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 12.
- [19] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 316.
- [20] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // Химическая физика, 2015, т. 34, №3, с. 35.
- [21] *Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ, 2013, т. 54, №4, с. 413.
- [22] *Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V.* // Ind. Eng. Chem. Res., 2014, v. 53 (5), p. 1754.
- [23] *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Макарян И.А., Шмелев В.М., Алдошин С.М.* // НефтеГазоХимия, 2014, №4, с. 19.
- [24] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С.* // Химическая физика, 2016, т. 35, №12, с. 30.