

## ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ СОПРЯЖЕННЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ\*

Н. М. Погосян<sup>1</sup>, М. Дж. Погосян<sup>2</sup>, О. В. Шаповалова<sup>3</sup>, А. В. Никитин<sup>4</sup>,  
Л. Н. Стрекцова<sup>5</sup>, В. С. Арутюнов<sup>6</sup>

**Аннотация:** Экспериментально показана принципиальная возможность получения этилена и более тяжелых олефинов при введении метана в продукты богатого метанового пламени. Такой процесс открывает потенциальную возможность прямого получения этилена, пропилена и более тяжелых олефинов непосредственно из метана — основного компонента природных газов.

**Ключевые слова:** природный газ; низшие олефины; радикальная активация; пропилен; метильные радикалы

### Введение

Низшие олефины являются одним из основных базовых продуктов химической промышленности. Согласно прогнозам, в 2016 г. ожидается увеличение мирового производства этилена до 173 млн т, а объем мирового производства пропилена уже достиг 70 млн т в год. Постоянный рост потребности в низших олефинах в значительной степени определяется быстрым увеличением потребления полиэтилена и полипропилена и расширением сферы их технологического применения. В связи с устойчивым ростом потребления олефинов требуются надежные источники дешевого и доступного сырья для их получения и более эффективные технологии их производства.

Если этилен все в больших масштабах, особенно в США и на Ближнем Востоке, получают пиролизом этана, выделяемого из природного газа, то основным промышленным источником получения пропилена остается пиролиз более тяжелого,

\* Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 25.

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, narek-poghosyan@mail.ru

<sup>2</sup> Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Республика Армения, m-poghosyan@mail.ru

<sup>3</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, shapovalova.oksana@gmail.com

<sup>4</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, ni\_kit\_in@rambler.ru

<sup>5</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, strekova@bk.ru

<sup>6</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, strekova@bk.ru

<sup>6</sup> Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина; Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

главным образом, жидкого углеводородного сырья (нафты). Однако преобладающий продукт пиролиза жидкого углеводородного сырья — этилен. С учетом более быстрого роста потребности в пропилене это создает предпосылки для диспропорции в производстве этих олефинов. Даже при пиролизе этан-пропановой смеси при суммарном выходе олефинов до 66% выход пропилена составляет всего 14%–22% [1], поэтому проблема получения пропилена и более тяжелых олефинов постоянно обостряется. Разработка альтернативных методов получения легких олефинов, в первую очередь пропилена, на базе более доступного и дешевого легкого углеводородного сырья — метана, этана и пропана — имела бы большое практическое значение.

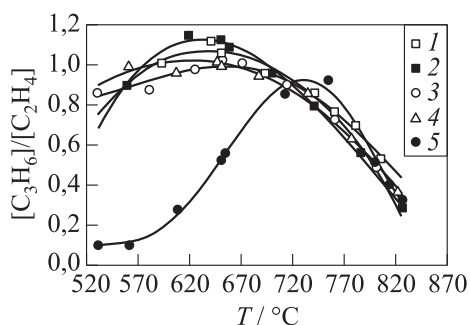
В настоящей работе исследована возможность альтернативных путей получения легких олефинов — этилена и пропилена. Показана возможность повышения селективности образования пропилена при переходе от термического к окислительному пиролизу пропана, а также при газофазном окислении пропана в присутствии этилена. Показана возможность образования пропилена при газофазном окислении этилена в присутствии метана. Наконец, показана принципиальная возможность получения этилена и более тяжелых олефинов при введении метана в продукты богатого пламени метана. Последний результат открывает потенциальную возможность некаталитического получения этилена и других олефинов непосредственно из метана — основного компонента природных газов.

### **Экспериментальная часть**

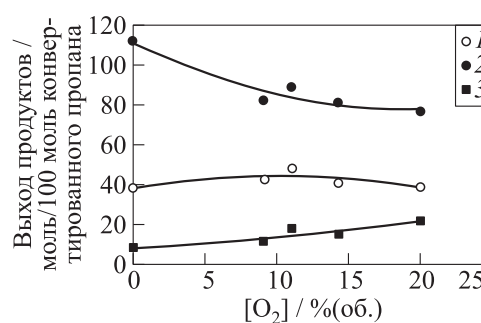
Большая часть проведенных в настоящей работе исследований была выполнена с использованием методики двухсекционного реактора, разработанной в ИХФ НАН РА [2] и подробно описанной в [3–6]. Для проведения экспериментов использовали реакторы двух типов. Кварцевый реактор состоял из двух одинаковых секций длиной 17 см и внутренним диаметром 4,5 см, соединенных узкой перемычкой длиной 1,5 см и диаметром 0,8 см. Использовали также реактор из нержавеющей стали марки 12Х17 с внутренним диаметром обеих секций 1,4 см, разделенных передвижной перегородкой в виде пакета из капиллярных кварцевых трубок. Нагрев обеих секций производился независимо. В первой секции, в которой поддерживалась постоянная температура, обычно 250 или 280 °С, осуществлялась подготовка газовой смеси к реакции, которая протекала во второй секции. Газовая смесь подавалась в реактор из баллонов через масляные реометры и смесители. Все эксперименты проводили при одинаковом давлении реакционной смеси  $P \approx 650$  Торр.

### **Получение пропилена окислительным пиролизом пропана**

В настоящее время для получения олефинов пиролиз пропана проводят и как чисто газофазный процесс, и в присутствии катализаторов. Использование ката-



**Рис. 1** Зависимость отношения выходов пропилена и этилена от температуры для смесей  $C_3H_8 : O_2 = 10 : 1$  (1),  $8 : 1$  (2),  $6 : 1$  (3),  $4 : 1$  (4) и пиролиза пропана (5);  $P = 650$  Торр,  $\tau = 2$  с



**Рис. 2** Зависимость выхода образующихся продуктов (моль/100 моль конвертированного пропана) от исходной концентрации кислорода: 1 — пропилен; 2 — сумма этилена и пропилена; 3 — конверсия пропана;  $P = 650$  Торр,  $T = 650$  °С,  $\tau = 2$  с

лизаторов увеличивает выход олефинов, а также снижает образование побочных продуктов. Однако, поскольку реакция обратима, выход продуктов дегидрирования ограничен термодинамическим равновесием, и для получения значительного выхода пропилена требуются высокие температуры, при которых интенсивное образование кокса на поверхности катализатора быстро снижает его активность.

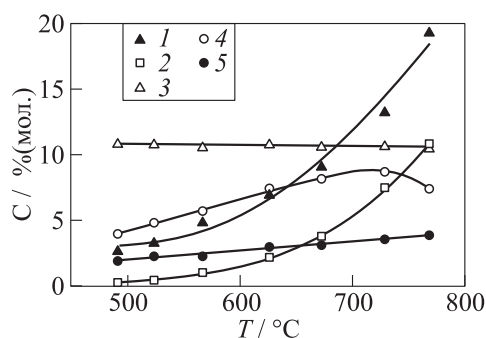
Влияние термодинамических ограничений и образования кокса частично может быть снижено за счет использования при пиролизе добавок кислорода, т.е. переходе к окислительному пиролизу. Как показали эксперименты в двухсекционном реакторе из нержавеющей стали с пропан-кислородными смесями различного состава с содержанием кислорода от 0% до 20%, с увеличением температуры конверсия пропана быстро увеличивается, но при этом выход этилена монотонно растет с температурой, а выход пропилена проходит через максимум при температурах около 650 °С и затем резко падает. Введение кислорода в исходную смесь, повышая скорость процесса, в то же время увеличивает расход пропана на образование побочных кислородсодержащих продуктов окисления. С практической точки зрения важное значение имеет отношение концентраций пропилена и этилена в продуктах реакции. Зависимость отношения  $[C_3H_6]/[C_2H_4]$  от температуры, полученная для разных исходных составов реагирующей смеси, проходит через максимум, который при безкислородном пиролизе пропана достигается при 720–750 °С, а для кислородсодержащих смесей — при 620–660 °С (рис. 1). При этом при окислительном пиролизе максимальное отношение  $[C_3H_6]/[C_2H_4]$  не только достигается при более низких температурах, но и заметно выше, превышая значение 1.

При температурах выше 750 °С температурная зависимость отношения  $[C_3H_6]/[C_2H_4]$  для всех концентраций кислорода, включая безкислородный пи-

ролиз, практически одинакова, что свидетельствует о преобладании при этих температурах чисто термического пиролиза.

Концентрация кислорода слабо влияет на выход этилена и пропилена (рис. 2), несмотря на некоторый рост конверсии пропана с увеличением концентрации кислорода. Более высокий выход этилена при чисто термическом крекинге пропана связан с невозможностью образования оксидов углерода в отсутствие кислорода.

### Совместное окисление пропана и этилена

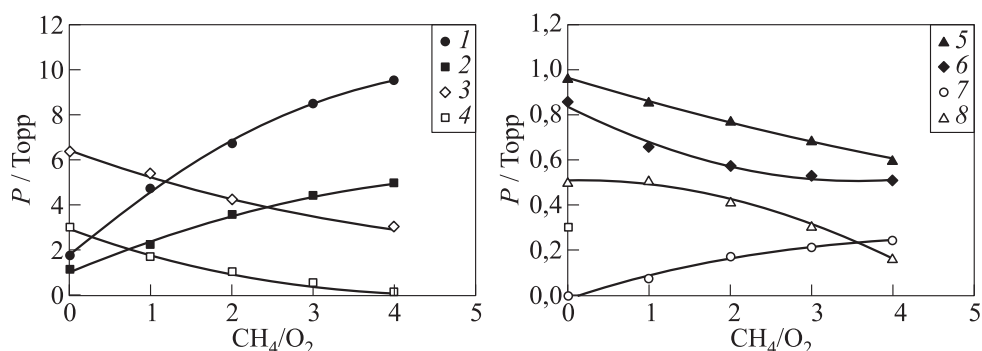


**Рис. 3** Температурная зависимость концентраций продуктов окислительного пиролиза смеси  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5 : 8 : 1$  ( $P = 660$  Торр,  $\tau = 4,5$  с): 1 —  $CH_4$ ; 2 —  $H_2$ ; 3 —  $C_2H_2$ ; 4 —  $C_3H_6$ ; 5 —  $CO$

Интересную возможность получения пропилена открывает совместное окисление таких относительно доступных и дешевых углеводородов, как пропан и этилен. Присутствие этилена снижает конверсию пропана, но при этом существенно увеличивает селективность образования пропилена, а также селективность образования бутана, бутенов и оксида этилена. Температурная зависимость концентраций продуктов окислительного пиролиза смеси  $C_2H_4 : C_3H_8 : O_2 = 4,5 : 8 : 1$  (рис. 3) демонстрирует, что процесс может быть организован таким образом, что количество этилена, вступающего в реакцию, равно количеству этилена, в ней образующегося, т.е. этилен фактически не расходуется, формально играя роль катализатора. Таким образом, окислительный пиролиз пропана в присутствии практически не расходуемого этилена может рассматриваться как интересное и перспективное направление для создания высокоселективной технологии получения пропилена непосредственно из дешевого и доступного пропана.

### Совместное окисление этилена и метана

В свое время в работах [7–9] была показана принципиальная возможность повышения выхода пропилена при окислении этилена при введении в реагирующую смесь добавок метана. Однако процесс не был подробно исследован и не были определены оптимальные условия образования пропилена. Эксперименты в двухсекционном кварцевом реакторе показали, что в присутствии метана в продуктах реакции окисления этилена из  $C_3$ -углеводородов образуется, в основном, пропилен при незначительной концентрации пропана. При постепенной замене азота



**Рис. 4** Влияние метана на состав продуктов окисления этилена при  $T = 893 \text{ K}$ ,  $\text{CH}_4 + \text{N}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 4 : 2 : 1$ : 1 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; 2 –  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 3 –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ; 4 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 5 – CO; 6 –  $\Delta[\text{C}_2\text{H}_4]$ ; 7 –  $\Delta[\text{CH}_4]$ ; 8 –  $\text{H}_2$

на метан падает выход пропана и растет выход пропилена (рис. 4). В продуктах совместного окисления метана и этилена также присутствуют бутан и бутилены, но при повышении концентрации метана в смеси концентрация бутиленов снижается (см. рис. 4).

### Взаимодействие богатого метанового пламени с метаном

Сопряженные радикальные процессы совместного окисления пропана и этилена, а также метана и этилена представляют несомненный интерес как потенциальный метод повышения выхода пропилена в продуктах пиролиза. Однако низкая скорость генерации радикалов в двухсекционном реакторе делает сложным эффективную промышленную реализацию таких процессов, поэтому в качестве интересного типа сопряженных радикальных процессов окисления углеводородов была исследована возможность активации конверсии углеводородов таким мощным источником радикалов, как углеводородное пламя. Использование горения для технологических целей (технологическое горение) распространено не столь широко, как каталитические процессы. Тем не менее, пламена используются для получения ряда крупнотоннажных продуктов, например ацетилена и техуглерода (сажи). Известны попытки получения олефинов при подаче пропана в пламя водородной горелки [10]. В качестве дальнейшего развития этих исследований была разработана методика, основанная на известном свойстве богатых пламен углеводородов генерировать высокие концентрации активных промежуточных соединений, в том числе свободных радикалов, способных инициировать быстрые химические превращения стабильных молекул.

В качестве генератора метильных радикалов было использовано богатое плоское пламя метана, стабилизированное поверхностью проницаемой матрицы [11],

ввод различных углеводородов в которое может привести к образованию этилена, пропилена и других ценных продуктов. Такая организация процесса могла бы стать реальным прототипом промышленной технологии получения пропилена и более тяжелых олефинов, основанной на взаимодействии углеводородов с метильными радикалами. При постоянной температуре и времени реакции на поверхность матрицы подавали поток метана в количестве от 3% до 21% относительно потока метана, подаваемого в горелку. При увеличении потока подаваемого на матрицу метана селективность образования этилена увеличивалась почти в 3 раза. Также быстро росла селективность образования пропилена, который без подачи метана над матрицей в продуктах реакции вообще не наблюдается. Симбатно увеличивается селективность образования этана и пропана. Последний также не наблюдается в продуктах без введения метана над матрицей. Более того, в продуктах реакции появляются следы бутилена.

Таким образом, проведенные в данной работе исследования показали реальную возможность создания высокоселективных некаталитических процессов получения пропилена и более тяжелых олефинов на базе легкого углеводородного сырья. Полученные результаты могут стать основой для разработки альтернативных технологий получения олефинов на базе природного газа, включая его основной компонент — метан.

## **Литература**

1. *Craig R. G., Penny S. J., Schwartz W. A.* Pemex opts for catalytic dehydrogenation // *Oil Gas J.*, 1983. Vol. 81. No. 30. P. 161–163.
2. *Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А.* Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана // *Физика горения и взрыва*, 1976. Т. 12. № 5. С. 789–792.
3. *Погосян Н. М., Погосян М. Дж.* Совместное газофазное окисление метана и этилена // *Химический журнал Армении*, 2009. Т. 62. № 3–4. С. 316–323.
4. *Погосян Н. М., Погосян М. Дж., Арсентьев С. Д., Тавадян Л. А., Арутюнов В. С.* Влияние температуры на процесс окислительного крекинга пропана // *Химический журнал Армении*, 2015. Т. 68. № 1. С. 11–19.
5. *Погосян Н. М., Погосян М. Дж., Стрекова Л. Н., Тавадян Л. А., Арутюнов В. С.* Влияние концентраций метана и этилена на состав продуктов их совместного окисления // *Хим. физика*, 2015. Т. 34. № 3. С. 35–39.
6. *Погосян Н. М., Погосян М. Дж., Арсентьев С. Д., Стрекова Л. Н., Тавадян Л. А., Арутюнов В. С.* Влияние концентрации молекулярного кислорода на окислительный крекинг пропана // *Хим. физика*, 2015. Т. 34. № 4. С. 29–34.
7. *Погосян М. Дж., Манташян А. А.* Способ получения пропилена. А.с. СССР № 1348329 // *Б.И.*, 1986. № 40.
8. *Погосян М. Дж., Алхазян К. Г., Манташян А. А.* Способ совместного получения этилена и пропилена. А.с. СССР № 1768570 // *Б.И.*, 1992. № 38.
9. *Погосян М. Дж.* Окислительное превращение пропана в пропилен в присутствии метана // *Химический журнал Армении*, 2006. Т. 59. № 1. С. 12–20.

10. Ксандонуло Г. И. Химия пламени. — М.: Химия, 1980. 256 с.
11. Arutyunov V. S., Shmelev V. M., Rakhmetov A. N., Shapovalova O. V. Volumetric matrix burners — new way to low-scale syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014. Vol. 53. No. 5. P. 1754–1759.

Поступила в редакцию 18.11.15

---

---

## PRODUCTION OF OLEFINS BY CONJUGATED OXIDATION OF LIGHT HYDROCARBONS

N. M. Poghosyan<sup>1</sup>, M. Dj. Poghosyan<sup>2</sup>, O. V. Shapovalova<sup>3</sup>, A. V. Nikitin<sup>3</sup>,  
L. N. Strekova<sup>3</sup>, and V. S. Arutyunov<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>I. M. Gubkin Russian State Oil and Gas University, 65 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation

<sup>2</sup>A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of the National Academy of Sciences of Republic Armenia, 5/2 Paruir Sevak Str., Yerevan 0014, Armenia

<sup>3</sup>N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

**Abstract:** Fast growth of olefins consumption makes it necessary to develop new ways of their production. The paper discusses some new possibilities including oxidative pyrolysis of propane, conjugated mutual oxidation of propane and ethylene, conjugated mutual oxidation of propane and methane and methane introduction into products of rich methane flame. The obtained results confirm the possibility of obtaining propylene and heavier olefins from hydrocarbon gases and even from the simplest hydrocarbon — methane.

**Keywords:** natural gas; olefins; radical activation; propylene; methyl radical

### Acknowledgments

The work was supported by the Program No. 25 of the Presidium of the Russian Academy of Sciences.

### References

1. Craig, R. G., S. J. Penny, and W. A. Schwartz. 1983. Pemex opts for catalytic dehydrogenation. *Oil Gas J.* 81(30):161–163.
2. Ghukasyan, P. S., A. A. Mantashyan, and R. A. Sayadyan. 1976. Detection of high concentrations of radicals in the region in the cool flame oxidation reaction of propane. *Combust. Explo. Shock Waves* 12(5):789–792.
3. Poghosyan, N. M., and M. Dj. Poghosyan. 2009. Combined gas-phase oxidation of methane and ethylene. *Chem. J. Armenia* 62(3-4):316–323.
4. Poghosyan, N. M., M. J. Poghosyan, S. D. Arsentev, L. A. Tavadyan, and V. S. Harutyunov. 2015. The temperature influence on the process of propane oxidative cracking. *Chem. J. Armenia* 68(1):11–19.

5. Pogosyan, N. M., M. Dzh. Pogosyan, L. N. Strekova, L. A. Tavadyan, and V. S. Arutyunov. 2015. Effect of the concentrations of methane and ethylene on the composition of the products of their cooxidation. *Russ. J. Phys. Chem. B* 9(2):218–222.
6. Pogosyan, N. M., M. Dzh. Pogosyan, S. D. Arsentiev, L. N. Strekova, L. A. Tavadyan, and V. S. Arutyunov. 2015. Effect of oxygen concentration on the oxidative conversion of propane. *Russ. J. Phys. Chem. B* 9(2):231–236.
7. Poghosyan, M. J., and A. A. Mantashyan. 1986. Method for producing propylene. USSR A.S. No. 1348329. *BI*. 40.
8. Poghosyan, M. J., K. G. Alhazyan, and A. A. Mantashyan. 1992. Method of co-production of ethylene and propylene. USSR A.S. No. 1768570. *BI*. 38.
9. Pogosyan, M. J. 2006. Oxidative transformation of propane to propylene in the presence of methane. *Chem. J. Armenia* 59(1):12–20.
10. Ksandopulo, G. I. 1980. *Chemical flame*. Moscow: Chemistry. 256 p.
11. Arutyunov, V. S., V. M. Shmelev, A. N. Rakhmetov, and O. V. Shapovalova. 2014. Volumetric matrix burners — new way to low-scale syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(5):1754–1759.

*Received November 18, 2015*

## **Contributors**

**Poghosyan Narek M.** (b. 1988) — graduate student, I. M. Gubkin Russian State Oil and Gas University, 65 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; narek-poghosyan@mail.ru

**Poghosyan Mikhail Dj.** (b. 1954) — Candidate of Science in chemistry, senior research scientist, A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of the National Academy of Sciences of Republic Armenia, 5/2 Paruir Sevak Str., Yerevan 0014, Armenia; m-poghosyan@mail.ru

**Shapovalova Oksana V.** (b. 1987) — Candidate of Science in chemistry, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; shapovalova.oksana@gmail.com

**Nikitin Aleksey V.** (b. 1988) — research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; ni\_kit\_in@rambler.ru

**Strekova Ludmila N.** (b. 1954) — Candidate of Science in chemistry, associate professor, leading research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; strekova@bk.ru

**Arutyunov Vladimir S.** (b. 1946) — Doctor of Science in chemistry, professor, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; I. M. Gubkin Russian State Oil and Gas University, 65 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; arutyunov@chph.ras.ru