

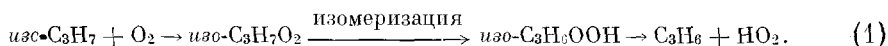
М. М. АЛЕКСИШВИЛИ, С. И. МОЛЧАНОВА, С. С. ПОЛЯК, В. Я. ШТЕРН

О ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 X 1971)

Как известно, при окислении углеводородов в газовой фазе, при относительно невысоких температурах, наряду с продуктами окисления образуется значительное количество продуктов крекинга (олефины) ⁽¹⁾. В отсутствие кислорода при этих температурах скорость термического крекинга ничтожно мала. Действительно, элементарный расчет показывает, что при $T = 340^\circ$ и давлении, например, пропана, равном 250 мм, скорость распада будет: $w = 3 \cdot 10^{-9} \cdot 250 = 7,6 \cdot 10^{-7}$ мм/сек, т. е. неизмеримо малой ($k = 2,7 \cdot 10^{13} \exp(-62000/RT)$ сек⁻¹ ⁽²⁾).

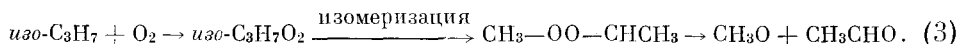
Для объяснения ускоряющего действия O_2 на образование олефинов в рамках общей реакции окисления алканов в литературе было предложено два элементарных акта. Согласно первому, предложенному Семеновым ⁽³⁾, олефины образуются при распаде с предварительной изомеризацией радикалов RO_2 . Например, в случае пропана:



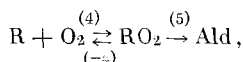
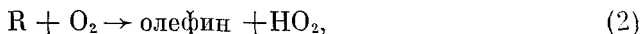
Другой элементарный акт, предложенный Ноксом и Норришем ⁽⁴⁾, представляет собой образование олефинов непосредственно в реакции



без предварительного образования радикала RO_2 . Образующиеся одновременно с олефинами (по параллельным реакциям) продукты окисления (альдегиды, спирты) получаются согласно утвердившемуся в литературе представлению ⁽¹⁾, путем распада RO_2 , только предварительно иначе изомеризованного по C—C-связи (изомеризация, предложенная Штерном ⁽⁵⁾)



Обе реакции (1) и (2) получения олефинов в сочетании с реакцией получения альдегида приводят к независимости $\Delta(C_3H_6) / \Delta(Ald)$ от концентрации O_2 на начальных стадиях процесса, когда дальнейшие превращения промежуточных продуктов практически не происходят. Причем в случае получения олефина при распаде RO_2 (реакция (1)), когда и альдегиды получают распадом того же радикала RO_2 , такой вывод вполне очевиден. Поэтому рассмотрим образование олефина только по реакции (2), а образование альдегидов по реакциям (4) и (5):



$$d(\text{олеф}) / dt = k_2(R)(O_2); \quad d(Ald) / dt = k_5(RO_2).$$

Применяя метод стационарности, получаем:

$$\begin{aligned} d(\text{RO}_2) / dt &= k_4(\text{R})(\text{O}_2) - \\ - k_{-4}(\text{RO}_2) - k_5(\text{RO}_2) &= 0, \\ (\text{RO}_2) &= k_4(\text{R})(\text{O}_2) / (k_{-4} + k_5). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{олеф})}{dt} / \frac{d(\text{Ald})}{dt} &\approx \frac{\Delta(\text{олеф})}{\Delta(\text{Ald})} = \\ = \frac{k_2(\text{R})(\text{O}_2)}{k_4 k_5(\text{R})(\text{O}_2)} (k_{-4} + k_5) &= \text{const.} \end{aligned}$$

Для проверки сделанного вывода нами были поставлены опыты по окислению пропана кислородом в статических условиях при 340° и общем давлении 250 мм (объем кварцевого реактора 576 см³, $d = 62$ мм, $s/v = 0,65$ см⁻¹). Для смеси состава C₃H₈ : O₂ = 1 : 1 была снята кинетика накопления промежуточных и конечных продуктов по всему ходу процесса (см. рис. 1). На ранних стадиях реакции (~ 1% превращения) образуется 65—67% C₃H₆, 7—8% CH₃CHO, ~ 4% CO₂, ~ 6% CO в расчете на израсходованный пропан. Далее была проведена серия опытов при 340°, в которых давление C₃H₈ сохранялось постоянным и равным 125 мм, общее давление в 250 мм поддерживалось добавлением N₂, давление O₂ изменялось от 125 до 5 мм и соответственно менялось давление азота. Хроматографический анализ реакционной смеси проводился при малых процентах превращения пропана 0,6 и 1%, когда можно пренебречь вторичными реакциями образующихся пропилена и ацетальдегида. На рис. 2 приведена зависимость $\Delta(\text{C}_3\text{H}_6) / \Delta(\text{CH}_3\text{CHO}) = A$ от [O₂]. Из рис. 2 следует, что с уменьшением [O₂] отношение растет. Так, для [O₂] = 125 мм, $A = 4,4-5,5$; для [O₂] = 30 мм, $A = 14-19$. При этом необходимо отметить, что концентрация C₃H₆, по мере уменьшения [O₂], меняется очень мало, скорее даже растет, в то время как концентрация CH₃CHO линейно падает с уменьшением [O₂] (см. рис. 3).

Следует отметить, что такой же результат (зависимость отношения $\Delta(\text{C}_3\text{H}_6) / \Delta(\text{CH}_3\text{CHO})$ от изменения [O₂] и практическое постоянство при этом [C₃H₈]) был получен при изучении окисления пропана в условиях струи при $T = 353^\circ$, $P = 300$ мм и

Т а б л и ц а 1

Выход продуктов реакции, мол. 10⁵ (%)

время эксп.	Состав смеси	Время выброса, мин	Превраще- ние, %	Исходное колич. C ₃ H ₈ , мол. 10 ⁵	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CO ₂	CO	CH ₃ CHO	$\frac{\text{C}_3\text{H}_6}{\text{CH}_3\text{CHO}}$	CН ₄
205	C ₃ H ₈ , 248 мм O ₂ , 2 мм	10	0,85	376	1,27 (79,6)	0,04 (1,72)	0,46 (9,7)	0,435 (2,83)	0,04 (1,71)	31,4	0,05 (1,07)
204	То же	30	1,9	376	3,06 (83)	0,124 (2,3)	0,57 (5,3)	0,32 (2,9)	0,07 (1,47)	40	0,438 (1,25)
193 *	C ₃ H ₈ , сосуд обработан O ₂	30	0,139	376	0,495 (94,7)	0,042 (5,3)		0,045 (1,4)			
192 *	То же	30	0,234	376	0,82 (90,6)	0,11 (8)					
191	C ₃ H ₈ , 248 мм	25	0,05	376	0,168 (89,4)	0,029 (10,6)					
194	То же	30	0,084	376	0,29 (95,5)	0,021 (4,67)					
206	» »	31	0,056	376	0,2 (93,65)	0,02 (6,34)					

П р и м е ч а н и е. Исходное количество C₃H₈ 376 · 10⁻⁵ мол.

* 125 мм O₂ выдерживаются в реакторе 15 мин. при 340°, затем реактор отключается и вводится C₃H₈.

0,6—3% превращения исходного углеводорода (диаметр реакционной трубки 17 мм, $s/v = 2,4 \text{ см}^{-1}$) (6).

Таким образом, рассмотренные опыты приводят к выводу, что образование олефинов не связано ни с реакцией распада RO_2 , ни с реакцией $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{олефин} + \text{HO}_2$. Возможно, однако, возражение, что неверен не механизм образования олефинов, а механизм образования кислородсодержащих продуктов. Такого мнения придерживается Нокс (7), предложив

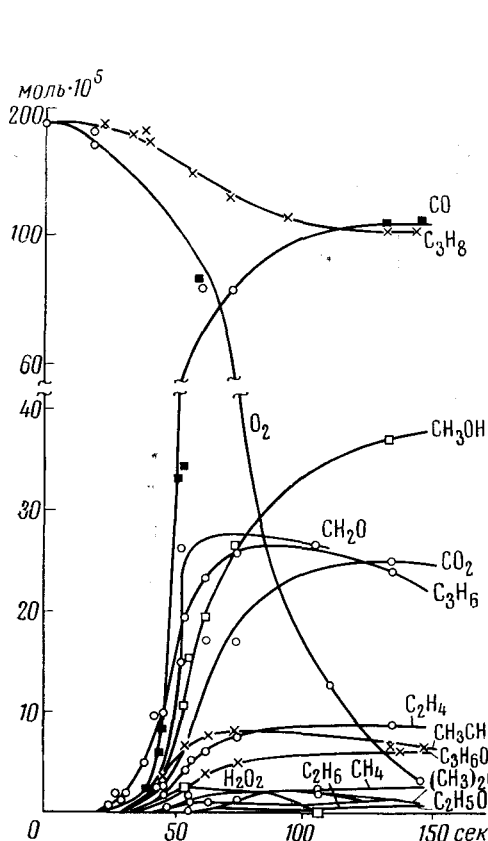


Рис. 1

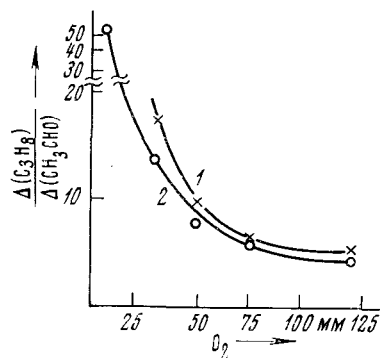


Рис. 2

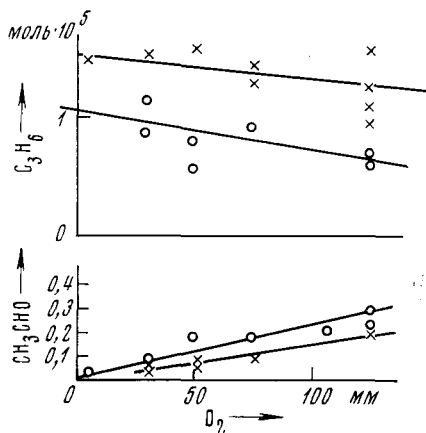


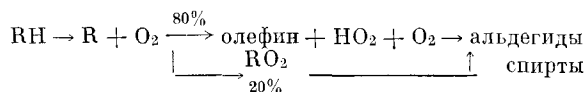
Рис. 3

Рис. 1. Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции эквимолекулярной смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$; $T = 340^\circ \text{C}$. $P_{\text{общ}} = 250 \text{ мм}$

Рис. 2. Зависимость отношения $\Delta(\text{C}_3\text{H}_6) / \Delta(\text{CH}_3\text{CHO})$ от давления O_2 . 1 — 0,6% превращения C_3H_8 ; 2 — 1% превращения C_3H_8

Рис. 3. Зависимость образующихся C_3H_6 и CH_3CHO от давления O_2 . Нижние кривые — 0,6% превращения C_3H_8 , верхние — 1% превращения C_3H_8

ший в начале 60 годов совершенно иной механизм окисления, согласно которому окисление алкана представляет собой, в сущности, окисление соответствующего олефина:



Из этой схемы следует, что порядок по кислороду для образования альдегидов должен быть больше, чем для образования олефинов. Однако наши опыты проводились при 0,6—1% превращения, когда образовавшийся олефин практически далее не окисляется, и можно считать, что констатируемые на этой стадии альдегиды образуются из RO_2 . Поэтому вывод о зави-

симости $\Delta(C_3H_6) / \Delta(CH_3CHO)$ от $[O_2]$ сохраняется и для механизма Нокса на ранних стадиях реакции.

Что же касается основного утверждения Нокса (окисление алкана — через олефин), то необходимо отметить, что его механизм представляет собой случай последовательных реакций, при котором максимальная концентрация основного промежуточного вещества (в данном случае — олефина) должна во времени наступить раньше, чем максимальная концентрация альдегидов — веществ, из олефинов образующихся. Приведенные на рис. 1 кинетические кривые продуктов окисления пропана показывают, что максимальные концентрации C_3H_6 и CH_3CHO совпадают во времени, что противоречит схеме Нокса.

Для выяснения роли кислорода в образовании олефинов были проведены следующие опыты. При $T = 340^\circ$ окислению подвергалась смесь 248 мм C_3H_8 и 2 мм O_2 . Отбор пробы на анализ производился через 10 и 30 мин. после начала реакции. За 30 мин. реагировало 2—2,5% C_3H_8 , 82% из которых превращались в C_3H_6 , 0,12—0,2% в C_2H_4 и при этом $\Delta(C_3H_6) / \Delta(CH_3CHO) \approx 30$ —40. Далее, в опытах №№ 192 и 193 (см. табл. 1) в откаченный реакционный сосуд, находящийся при $T = 340^\circ$, вводились 15 мм O_2 , выдерживались ~ 15 мин. и затем снова сосуд откачивался до $\sim 10^{-4}$ мм. После этого в сосуд вбрасывались 250 мм рт. ст. C_3H_8 . Отбор через 30 мин. показал, что прореагировало 0,14—0,23% C_3H_8 , 91—94% которого превратились в C_3H_6 и 5,3—8% в C_2H_4 . Анализ продуктов термического распада C_3H_8 в сосуде без предварительной обработки кислородом, но обработанным проводившимися в нем опытами по окислению, показал, что за 30 мин. реагирует всего лишь 0,06—0,08% C_3H_8 (см. табл. 1).

Возникает вопрос, как можно объяснить такое ускорение крекинга в случае, когда реакционный сосуд обработан кислородом, или исходный газ содержит небольшую ($\sim 1\%$) его примесь.

Рассмотренные опыты показывают, что гомогенные реакции (1) и (2) получения олефинов, по-видимому, не имеют места. Поэтому вероятным представляется предположение о гетерогенном характере реакции образования олефинов. По-видимому, обработка кислородом поверхности активирует ее и на такой поверхности процессы крекинга идут с большей скоростью. Возможно, что механизм окислительного крекинга, который до сих пор не ясен, связан именно с активацией поверхности кислородом. Этот вопрос требует дальнейшего тщательного изучения.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
9 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960. ² L. Marek, M. McCluer, Ind. and Eng. Chem., 23, 878 (1931). ³ Н. Н. Семечов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ⁴ J. H. Knoch, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. A, 221, 151 (1954). ⁵ В. Я. Штерн, ЖФХ, 28, 613 (1954). ⁶ И. А. Огородников, С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Кинетика и катализ, 10, 1210 (1969). ⁷ J. H. Knoch, Combustion and Flame, 9, 297 (1965).