

УДК 661.715.333.31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Р. СЕРЕБРЯКОВ, В. Л. МЕХТИЕВА, Т. Я. ГУСМАН,  
Н. М. НИКОЛАЕВА, Л. А. ЕГОРОВА, академик АН АзССР М. А. ДАЛИН

## О ПРОЦЕССЕ ПАРОФАЗНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА

Окись пропилена — один из крупнотоннажных продуктов нефтехимии — получают в настоящее время либо так называемым хлорным методом (через пропиленхлоргидрин), либо используя в качестве переносчиков кислорода перекисные соединения (надкислоты, гидроперекиси) <sup>(1)</sup>. Однако исследователей давно уже привлекает задача получения окиси пропилена окислением пропилена непосредственно молекулярным кислородом. При жидкофазном окислении пропилена процесс удается осуществить с селективностью 40—50 %, но при этом образуется значительное количество разнообразных побочных продуктов <sup>(2)</sup>. Парофазное некаталитическое окисление пропилена также протекает с образованием большого числа побочных продуктов и поэтому не представляет интереса как метод производства окиси пропилена, хотя селективность образования последней достигает 20—25 % <sup>(3)</sup>.

Попытки получить окись пропилена на катализаторах, применяемых для окисления этилена в окись этилена, не приводят к успеху <sup>(4)</sup>, хотя известно, что на серебряном катализаторе, промотированном окисью бария, при введении в процесс хлористого изобутила можно достичь селективности около 30 % <sup>(5)</sup>.

Мы поставили перед собой задачу попытаться отыскать катализатор, позволяющий осуществить процесс парофазного окисления в окись пропилена с достаточно высокой селективностью. Ниже описаны результаты опытов, проведенных на одном из испытанных нами катализаторов.

Окисление пропилена проводили на лабораторной установке проточного типа в реакторе, изготовленном из стекла «пирекс». Использовался стационарный слой катализатора, разбавленного кварцем в соотношении 1 : 1 по объему. Реактор был снабжен аксальным карманом для термпары и термостатировался при помощи бани с флюидизированным теплоносителем. Перепад температуры по слою катализатора составлял 2—4° С.

Исходная шихта, подаваемая в реактор, готовилась смешением воздуха с концентрированным пропиленом, содержащим не менее 99 % основного вещества, не более 5 ppm метилацетилен и не более 2 ppm аллена. Содержание суммарной серы в пропилене не превышало 1 мг/м<sup>3</sup>.

Анализ продуктов реакции выполняли в основном хроматографическим методом. Было установлено, что при окислении пропилена на выбранных катализаторах образуются практически лишь два продукта — окись пропилен и двуокись углерода. Контактный газ анализировали на хроматографе ХЛ-4, при температуре 50° С, используя колонку длиной 6 м и диаметром 6 мм, заполненную сложным эфиром триэтиленгликоля и нормальной масляной кислоты на стерхамоле. Газ-носитель — гелий, подача его 50 мл/мин.

На рис. 1 представлена типичная хроматограмма контактного газа. Расчет хроматограмм проводили методом нормировки с использованием калибровочных коэффициентов. Кроме того, параллельно выполняли ана-

лизы контактного газа на содержание окиси пропилена с использованием абсолютной калибровки хроматографа. Оба метода давали совпадающие результаты. При проведении опытов определяли общую конверсию пропилена и селективность реакции.

С целью определения влияния основных параметров на показатели процесса, использованный в работе катализатор был испытан в интервале температур 170–220°, времени контакта 1–8 сек., при концентрации про-

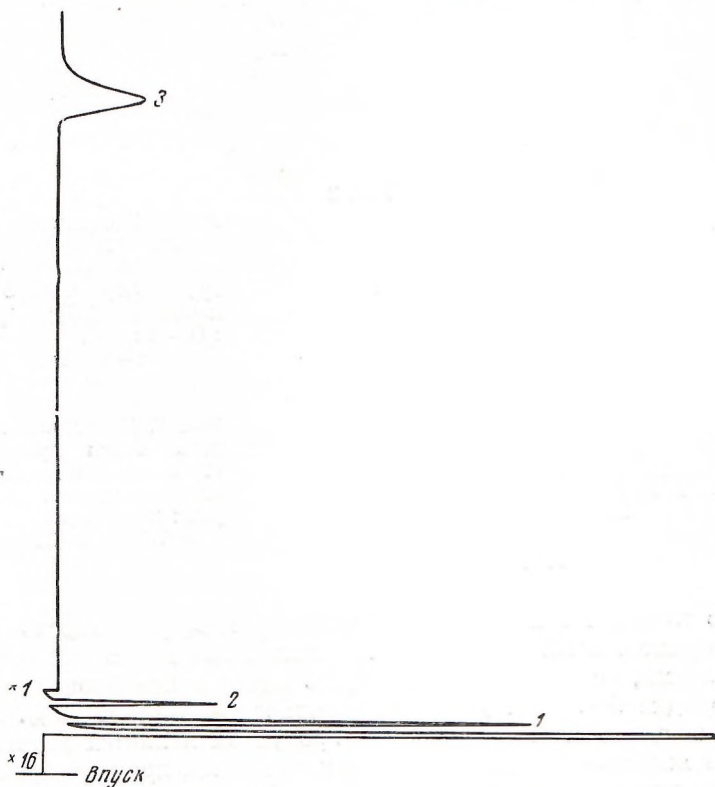


Рис. 1. Хроматограмма контактного газа. 1 — двуокись углерода, 2 — пропилен, 3 — окись пропилена

пилен в исходной смеси 2–10 об.%. Как видно из данных, представленных на рис. 1, с повышением температуры от 160 до 220° селективность реакции снижается от 62 до 27%, при одновременном росте конверсии пропилена от 6 до 35% (время контакта 3,8 сек., мольное отношение  $O_2 : C_3H_6 = 1,97 : 1$ ) при постоянной же температуре селективность реакции практически не зависит от времени контакта (см. рис. 2). Это свидетельствует о том, что окись пропилена и двуокись углерода образуются по параллельному механизму.

Во всяком случае, вклад реакции глубокого окисления окиси пропилена в образование двуокиси углерода весьма невелик.

Основываясь на этом представлении, были рассчитаны энергии активации реакций образования окиси пропилена и двуокиси углерода. Они оказались равными соответственно 9 и 22 ккал/моль.

Интересно отметить, что на показатели процесса резкое влияние оказывает соотношение кислород : пропилен в исходной смеси. Соответствующие данные представлены на рис. 3. По-видимому, селективность реакции во многом определяется степенью окисленности поверхности катализатора.

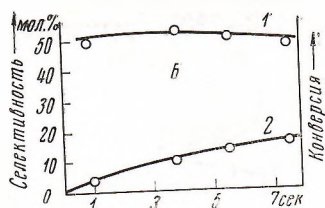
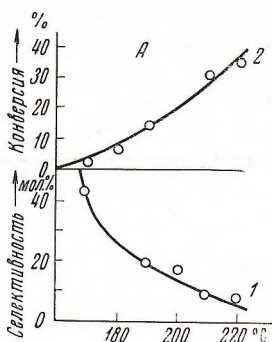


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость конверсии (2) и селективности (1) от температуры (А) и времени контакта (В);  $C_3H_6 : O_2 = 1 : 1,97$ ,  $T = 180^\circ$ ,  $\tau = 3,8$  сек.

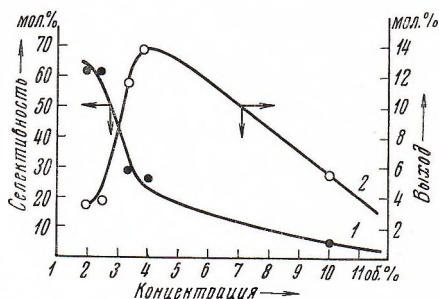


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода окиси пропилена (2) и селективности (1) от соотношения кислород : пропилен.  $T = 170^\circ C$ ;  $\tau = 3,8$  сек.

Однако главным фактором, определяющим эффективность процесса, является применяемый катализатор. В настоящее время мы располагаем катализаторами, позволяющими получить выход окиси пропилена за один проход порядка 6—7 мол. % при селективности не менее 50 %. При этом практически единственным побочным продуктом является двуокись углерода. Эти показатели представляют, на наш взгляд, практический интерес. Необходимо подчеркнуть, что они получены без применения газового промотирования реакции.

Всесоюзный научно-исследовательский технологический институт по получению и переработке низкомолекулярных олефинов Баку

Поступило  
23 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. Р. Серебряков, Д. М. Хитеева и др., Современное состояние производства и потребления окиси пропилена, М., 1971. <sup>2</sup> А. В. Боболев, Кандидатская диссертация, М., ИХФ, 1969. <sup>3</sup> Е. И. Евзерихин, Е. С. Арцис, Нефтехимия, 8, № 1, 60 (1968); 8, № 4, 561 (1968). <sup>4</sup> Я. Б. Гороховатский, Докторская диссертация, Киевский ун-в., 1966. <sup>5</sup> Авт. свид. СССР № 176254.