

Н. Я. ЧЕРНЯК и В. Я. ШТЕРН

ВЕРХНЕТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 III 1951)

Окисление пропана изучалось в статических условиях для смеси $C_3H_8 + O_2$ при $T = 350^\circ$ и $p_{нач} = 282$ мм рт. ст., т. е. в той области верхнетемпературного окисления, в которой явно выражены отрицательный температурный коэффициент скорости реакции. Употребленные методы анализа давали возможность количественного определения следующих возможных компонентов реагирующей смеси: C_3H_8 , O_2 , C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 , H_2 , CO , CO_2 , $HCHO$, CH_3CHO , CH_3OH , суммы высших спиртов, суммы кислот, H_2O_2 и органических перекисей. Раздельное определение $HCHO$ и CH_3CHO обеспечивалось полярографическим методом анализа; для раздельного нахождения CH_3OH и суммы высших спиртов был применен метод окисления смесью $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (с предварительным отделением спиртов от остальных продуктов); для определения же предельных углеводородов был использован метод низкотемпературного испарения при пониженном давлении. Количество образующейся по ходу окисления воды высчитывалось по разности между израсходованными количествами H_2 (из C_3H_8) и O_2 и количествами их, найденными в образованных промежуточных и конечных продуктах. Так как отношение между вычисленными таким образом разностями ($H_2:O_2$) всегда было близко к двум, то они целиком рассчитывались на воду.

Кинетика расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов окисления смеси $C_3H_8 + O_2$ в выбранных условиях ($T = 350^\circ$ и $p_{нач} = 282$ мм), а также кинетика этой реакции по давлению приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, количества перекисей (в основном H_2O_2) и альдегидов ($HCHO$ и CH_3CHO) достигают при общем приросте давления $\Delta p = 30$ мм максимальных значений (1,8; 11,5 и 4,5 мм, соответственно), после чего концентрация перекисей начинает спадать (до 0,2 мм к концу реакции), концентрация же альдегидов остается постоянной. Полулогарифмическая анаморфоза концентрационных кривых перекисей и альдегидов дает прямые линии вплоть до точки достижения этими промежуточными продуктами максимальных концентраций. Это доказывает экспоненциальный закон накопления. Из спиртов при окислении пропана получается только метиловый спирт. Его количество растет по всему ходу реакции, достигая к концу ее значения 25 мм.

Пропилен и этилен накапливаются по всему ходу окисления, достигая к концу его 19 и 8 мм, соответственно. При этом на протяжении всей реакции отношение $C_3H_6:C_2H_4 \cong 2,3$. Метан найден в продуктах реакции в количествах одного порядка с количеством этилена.

Обращает на себя внимание тот факт, что отношение количества пропана, израсходованного на образование кислородсодержащих

продуктов — CH_3OH , НСНО , $\text{СН}_3\text{СНО}$, кислоты, СО , СО_2 , к его количеству, израсходованному на образование $\text{С}_3\text{H}_6$, $\text{С}_2\text{H}_4$ и СН_4 , растет по всему ходу реакции (от 0,6 при $\Delta p = 10$ мм до 1,47 при $\Delta p = 60$ мм). Этот факт должен быть учтен при составлении схемы процесса.

Полный баланс на С , H_2 и O_2 по всему ходу реакции приведен в табл. 1, из которой следует, что анализ регистрирует все основные продукты окисления. Отношение образующейся воды, определенной

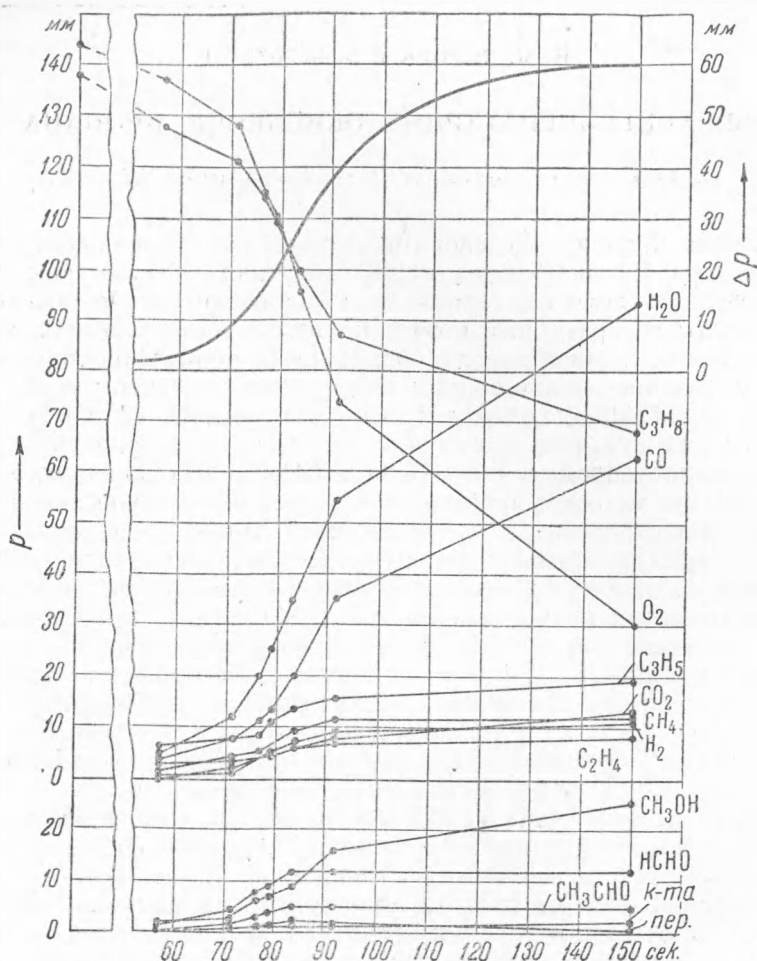


Рис. 1

расчетом из баланса, к общему количеству $\text{CO} + \text{CO}_2$ остается по всему ходу реакции постоянным и равным около 1,4.

Вычисление скорости реакции по приросту общего давления и по расходу O_2 показывает, что максимум скорости расхода O_2 приходится на тот же момент ($\Delta p = 30$ мм), что и достижение количествами перекиси и альдегидов максимальных значений, в то время как максимум скорости прироста общего давления достигается значительно ранее (при $\Delta p = 17$ мм). В этом одно из кинетических проявлений различия процессов окисления C_3H_8 и C_3H_6 (1).

Было исследовано влияние добавок $\text{СН}_3\text{СНО}$, $\text{С}_3\text{H}_6$ и $\text{СН}_3\text{ОН}$ на окисление смеси $\text{С}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ при $T = 350^\circ$ и $p_{\text{нач}} = 282$ мм. При этом оказалось, что добавка 1,9 мм $\text{СН}_3\text{СНО}$ (т. е. в $2\frac{1}{2}$ раза меньше его максимально накапливающегося в реакции количества) в 8 раз сокращает время достижения максимальной скорости и в 2 раза увеличивает

Таблица 1

Смесь $C_3H_8 + O_2$; $T = 350^\circ$; $p_{нач} = 282$ мм рт. ст.

Δp в мм	Время после вброса смеси в сосуд в сек.	C		H ₂			O ₂			H ₂ O по остатку H ₂ и O ₂
		израс- ход.	найде- но	израс- ход.	найде- но	оста- ток	израс- ход.	найде- но	оста- ток	
3	57	30	31,4	40	34,2	5,8	6,7	4,45	2,25	4,5
10	71,5	51	51,5	68	52	16	16	10	6	12
17	76,5	72	70,2	96	71,8	24,2	29	19,2	9,8	20
22	79,2	87	84,6	116	90,6	25,4	34	21,8	12,2	24,4
30	84	117	115,4	160	114	46	48,3	31	17,3	34,6
40	92,5	153	156	204	148,5	55,5	70,6	43,5	27,1	54,2
60	150	210	208,2	280	180,5	99,5	114	67	47	93

абсолютное значение последней. Находимые же в конце реакции количества HCHO и CH₃CHO (даже в случае добавки 8 мм CH₃CHO к исходной смеси) остаются теми же, что и без добавок CH₃CHO. Прибавление к исходной смеси C₃H₆ и CH₃OH сказалось на увеличении конечного выхода этих веществ приблизительно на добавленные их количества. Из этого следует, что образующиеся по ходу окисления C₃H₆ и CH₃OH не подвергаются в наших условиях дальнейшему окислению.

Опытами с искусственными смесями, аналогичными тем, которые были описаны при окислении C₃H₆ (2), было найдено, что и в случае C₃H₈ веществом, обуславливающим разветвленно-вырожденный характер окисления, является CH₃CHO.

Схема окисления пропана составлялась с учетом следующего:

а) Окисление C₃H₈ происходит не через окисление образующегося в ходе реакции C₃H₆. Об этом говорит результат опытов с добавкой C₃H₆ к исходной смеси (см. выше).

б) C₃H₆, C₂H₄, CH₄ и H₂, обычные продукты крекинга пропана, получаются и при окислении его также крекинговым путем. То, что в случае окисления эти продукты образуются при более низкой температуре, объясняется присутствием O₂, значительно облегчающим крекинговый путь реакции.

в) HCHO, образующийся в реакции, не является продуктом деградации CH₃CHO. Это следует из отсутствия влияния добавок CH₃CHO к исходной смеси на количество находимого в конце реакции HCHO (см. выше).

г) Дальнейшее окисление образующихся в реакции альдегидов протекает по суммарным уравнениям: $HCHO + \frac{1}{2} O_2 = CO + H_2O$ и $CH_3CHO + 1\frac{1}{2} O_2 = 2CO + 2H_2O$. CO₂ получается на этом же пути окисления альдегидов и так же, как и CO, в эквимолекулярных количествах с образующейся при этом водой.

д) Вода образуется не только при окислении альдегидов. Это следует из того, что отношения $H_2O : (CO + CO_2) > 1$ ($\cong 1,4$ по всему ходу реакции).

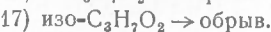
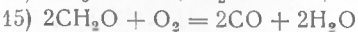
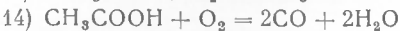
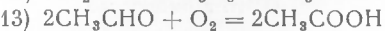
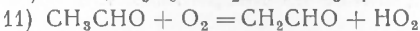
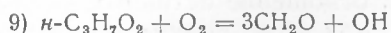
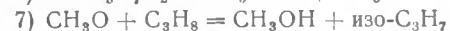
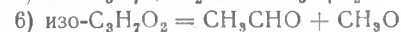
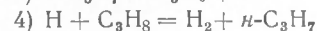
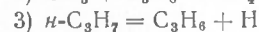
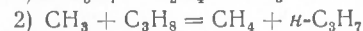
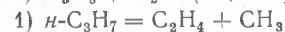
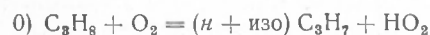


Схема постулирует два направления реакции — крекинговое и окислительное. Первое осуществляется распадом только *n*-C₃H₇, второе же окислением как *n*-C₃H₇, так и изо-C₃H₇. При этом предполагается, что свободные радикалы и атомы, возникающие при распаде и окислении *n*-C₃H₇ (т. е. CH₃, H, OH), достаточно активны для восстановления при реакции с исходным пропаном снова *n*-C₃H₇, радикалы же, образующиеся и в ходе окисления изо-C₃H₇ и в актах окисления CH₃CHO, приводящих к разветвлению (т. е. CH₃O и CH₂CHO), в силу своей меньшей активности способны восстанавливать при реакции с пропаном только изо-C₃H₇. Таким образом, разветвленная часть окислительного направления реакции оказывается полностью отделенной от крекинга. Это дает возможность объяснить наблюдаемый рост по ходу процесса отношения C₃H₈, израсходованного на окисление, к C₃H₈, израсходованному на крекинг (см. выше).

Из схемы и принятых положений вытекают следующие зависимости:

1. Количества истинно образующихся (т. е. без учета дальнейшего окисления) CH₃OH и CH₃CHO должны быть равны между собой.

2. Количество H₂O, получающейся не путем окисления альдегидов, т. е. [H₂O — (CO + CO₂)], должно равняться 1/3 истинно образовавшегося HCHO.

3. Уменьшение по ходу реакции концентрации O₂ должно сказаться на увеличении отношения истинно образующихся CH₃CHO к HCHO.

Для проверки этих зависимостей необходимо вычислить количества истинно образовавшихся в каждый данный момент реакции HCHO и CH₃CHO. Это можно сделать следующим образом. Так как образующийся CH₃OH не подвергается дальнейшему окислению, то аналитически определяемое количество его равно количеству истинно образовавшегося CH₃CHO. Разность между последним и аналитически определенным CH₃CHO представляет собой количество CH₃CHO, подвергшееся окислению. Вычитая из найденной анализом суммы (CO + CO₂) удвоенное количество окисленного CH₃CHO, мы получаем количество (CO + CO₂), образованное окислением HCHO. Сложив его с аналитически определенным количеством HCHO, находим количество истинно образовавшегося HCHO.

Таблица 2

Смесь C₃H₈ + O₂; T = 350°; p_{нач} = 282 мм рт. ст.

Прирост давления в мм	10	17	22	30	40	60
1/3 истинно образовавшегося HCHO в мм (вычисленное)	3,56	5,55	6,9	9,7	10,6	15,8
[H ₂ O — (CO + CO ₂)] в мм (из эксперим.)	3,4	5,2	6,9	8,9	11,3	16,7
Отношение истинно образовавшихся CH ₃ CHO:HCHO	0,215	0,33	0,32	0,30	0,49	0,54

Подсчитав таким образом истинно образующиеся по ходу реакции количества CH₃CHO и HCHO, можно сравнить 1/3 истинного HCHO с экспериментально полученной разностью [H₂O — (CO + CO₂)] и подсчитать отношение истинных CH₃CHO к HCHO. Как видно из данных табл. 2, при этом получается хорошее подтверждение зависимостей, выведенных из предложенной схемы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Штерн и С. Поляк, ДАН, 65, 311 (1949). ² В. Штерн и С. Поляк, ДАН, 66, 235 (1949).