

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ШОЙХЕТ, М. А. ТРОЦЕНКО и М. В. ПОЛЯКОВ

**НЕПОЛНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-  
БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ОКИСИ БОРА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 I 1953)

Настоящее исследование посвящено изучению кинетики окисления пропан-бутановой фракции нефтяных газов в кислородсодержащие промежуточные продукты методом отдельного калориметрирования <sup>(1)</sup> в присутствии катализатора — окиси бора.

Одной из задач работы было выяснение применимости теории гетерогенно-гомогенного катализа <sup>(2)</sup> к реакциям неполного окисления, которые, по мнению одних исследователей, протекают чисто гомогенно <sup>(3, 4)</sup>, а по мнению других — чисто гетерогенно <sup>(5)</sup>. Нам казалось, что обе эти крайние точки зрения требуют коррективов с учетом того, что известно до настоящего времени относительно реакций, протекающих гетерогенно-гомогенно, т. е. реакций, зарождающихся и обрывающихся на поверхности катализатора и стенок реакционных сосудов и, в основном, протекающих гомогенно по цепному механизму.

Как известно из работ последнего времени <sup>(1, 6, 9)</sup>, метод отдельного калориметрирования является наиболее подходящим для изучения гетерогенно-гомогенных каталитических реакций в статических условиях.

Таблица 1  
Зависимость цепных характеристик процесса окисления пропан-бутана от величины поверхности, покрытой окисью бора (температура 270°)

Степень покрытия	Р в мм рт. ст.	$\tau$	$\Phi \frac{1}{\text{мин}}$
Непокрытый сосуд . . . . .	200	Реакция не началась через 7,5 ч.	
	300	4,5 ч.	0,39
Покрыт центральный капилляр (1,3% поверхности) . . . . .	200	14 м.	0,39
	300	8 м.	0,51
Стенки сосуда покрыты на 25% . . . . .	100	47 м.	0,11
	200	6,5 м.	0,51
	300	3 м.	0,76
Стенки сосуда покрыты на 50% . . . . .	98	43 м.	0,14
	300	4 м.	0,72
Стенки сосуда покрыты на 100% . . . . .	100	40 м.	0,14
	200	6 м.	0,57
	300	3 м.	0,91

Методика данного исследования заключалась в регистрации разогрева в центре сосуда и изменения давления реакционной смеси с параллельным анализом продуктов полярографическим и химическим методами. Опыты производились с равномолекулярной смесью пропан-бутана и кислорода в сосудах из молибденового стекла диаметром 37 мм, промытых азотной кислотой. Окись бора наносилась тонким слоем на стенки сосуда; величина поверхности катализатора варьировалась полным или частичным покрытием стенок.

Ниже приводится часть полученных в работе результатов.

В табл. 1 сопоставлены некоторые данные по кинетике окисления пропан-бутана при 270° в сосуде с непокрытыми стенками и в сосудах, стенки которых были покрыты окисью бора на 25, 50 и 100%. Кроме того, показано также влияние покрытия центрального капилляра, поверхность которого составляла 1,3% всей внутренней поверхности.

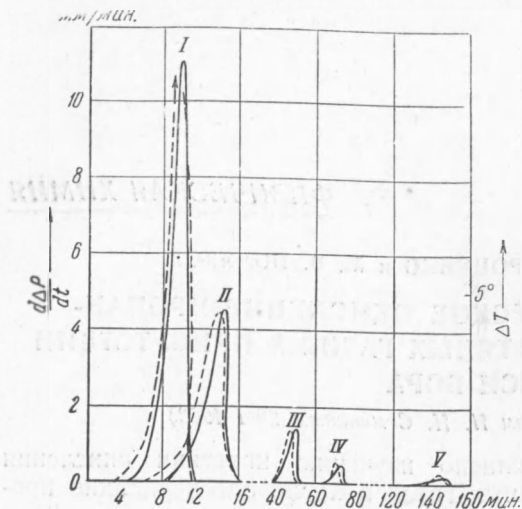


Рис. 1. Изменение во времени скорости реакции (сплошные кривые) и разогрева (пунктирные кривые) в сосуде, покрытом окисью бора, при температуре 270° и начальных давлениях: I—300 мм, II—200 мм, III—100 мм, IV—70 мм, V—48,5 мм

ставляла 1,3% всей внутренней поверхности.

Из таблицы видно, что катализатор значительно сокращает период индукции гомогенного процесса. Так, в отсутствие окиси бора при начальном давлении 200 мм реакция в течение 7,5 час. не шла вовсе, а при 300 мм она началась только через 4,5 часа; покрытие же центрального капилляра в тех же условиях сокращает период индукции до 8 мин., а покрытие стенок — до 3—4 мин.

Интересно, что влияние катализатора на величину разветвляемости менее значительно, чем влияние его на начальные стадии процесса, связанные с зарождением гомогенной цепной реакции. Из этого следует, что поверхность катализатора участвует главным образом в этом первичном акте зарождения.

Правильность последнего вывода подтверждается рис. 1 и 2, на которых показана зависимость скорости реакции и разогрева в объеме от начального давления (рис. 1) и температуры (рис. 2).

Из рис. 1 и 2 видно, что в присутствии окиси бора быстро возникает хорошо развитая гомогенная реакция с разогревом в центре сосуда при таких условиях давления и температуры, при которых без катализатора в течение длительного вре-

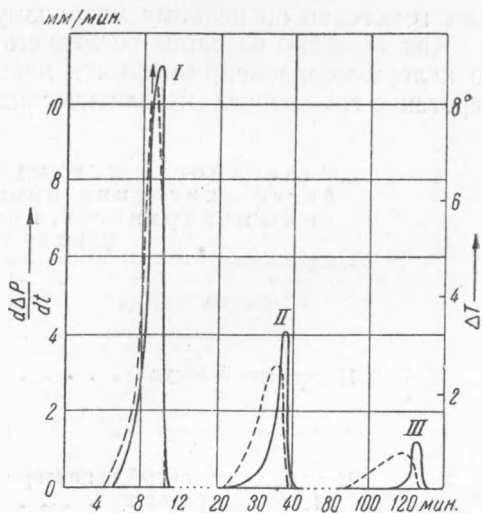


Рис. 2. Изменение во времени скорости реакции (сплошные кривые) и разогрева (пунктирные кривые) в сосуде, покрытом окисью бора, при начальном давлении 300 мм и температурах: I—270°, II—255°, III—240°

мени не наблюдается никаких признаков превращения (см. табл. 1).

Этот факт является прямым доказательством зарождения гомогенной реакции на поверхности катализатора. Слабая зависимость значений периода индукции  $\tau$  и разветвляемости  $\varphi$  от степени покрытия стенок сосуда окисью бора (табл. 1), повидимому, объясняется тем, что рассматриваемый катализатор, оказывая сильное влияние на интенсивность зарождения реакции, сравнительно мало отличается по способности обрывать цепи от молибденового стекла.

На рис. 3 данные рис. 2 представлены в координатах  $\lg \frac{\varphi}{\varphi_0} - \frac{1}{T}$ ; найденная из этого рисунка энергия активации оказалась равной 54000 кал/моль, что указывает на цепной механизм гомогенной реакции, для которого характерны такие высокие значения кажущейся энергии активации.

Из табл. 2 видно, что в отсутствие катализатора энергия активации такого же порядка (51000 кал.).

Следует отметить, что энергия активации, рассчитанная на основании зависимости величины, обратной периоду индукции, от температуры, в сосудах, покрытых окисью бора, значительно ниже (66000), чем в чистых сосудах без покрытия (85000); это снижение, вероятно, обусловлено более легким зарождением реакции на поверхности катализатора, чем на поверхности стекла. Кинетика накопления продуктов неполного окисления пропан-бутана в присутствии окиси бора при 270° и 200 мм рт. ст. сопоставлена на рис. 4 с изменением во времени разогрева в центре сосуда.

Из рис. 4 видно, что максимальный разогрев предшествует достижению максимального выхода альдегидов и спиртов и совпадает с максимумом для перекисей. Этот факт дает основание считать, что перекиси являются первичными стабильными продуктами окисления пропан-бутана. Совпадение во времени кривой накопления перекисей с кривой разогрева связано, повидимому, с их гомогенным образованием и дальнейшим превращением в другие продукты реакции.

Приведенные результаты указывают на то, что перекиси играют ведущую роль в механизме неполного сгорания, что подтверждает перекисную теорию Баха. О справедливости этого вывода свидетельствуют также данные табл. 2, в которой сопоставлены значения энергии активации  $E_{\varphi}$ , найденной по температурной зависимости разветвляемо-

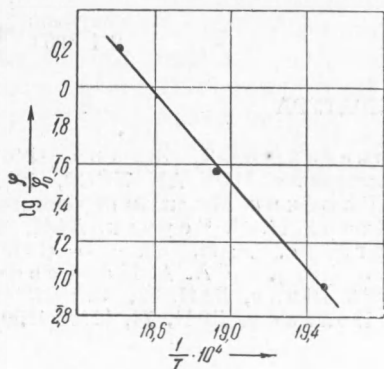


Рис. 3. Зависимость  $\varphi$  от  $T$  в сосуде, покрытом окисью бора, при начальном давлении 300 мм

сти  $\varphi$  и  $E_{t\Delta T_{\max}}$ , найденной по зависимости от температуры величины, обратной времени достижения максимального разогрева. Оба значения совпадают, что не наблюдалось бы, если бы перекиси, образование и превращение которых обуславливает развитие разогрева, являлись продуктами побочного процесса.

На основании результатов исследования можно сделать следующие основные выводы:

Таблица 2

Влияние окиси бора на энергию активации процесса окисления пропан-бутана

Катализатор	$E_{\varphi}$	$E_{\tau}$	$E_{t\Delta T}$
Без катализатора . . . . .	51000	85000	
Окись бора . . . . .	54000	66000	55000

1. Неполное окисление пропан-бутановой фракции нефтяных газов в присутствии окиси бора представляет собою гетерогенно-гомогенную цепную реакцию.

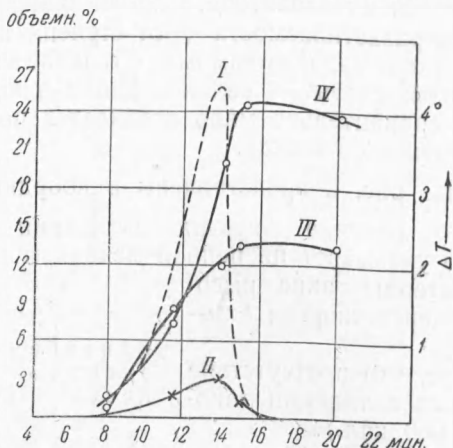


Рис. 4. Кинетика накопления продуктов неполного окисления пропан-бутана в сосуде, покрытом окисью бора, при  $T = 270^\circ$  и  $P_0 = 200$  мм рт. ст. I — изменение во времени разогрева; II — накопление перекисей; III — накопление альдегидов; IV — накопление спиртов и других промежуточных продуктов за исключением альдегидов и перекисей

2. Окись бора значительно лучше катализирует гомогенное неполное окисление, чем чистая стеклянная поверхность.

3. Ведущим звеном цепного механизма окисления пропан-бутана является образование и дальнейшее превращение перекисей в соответствии с перекисной теорией Баха.

Поступило  
9 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946).
- <sup>2</sup> М. В. Поляков, Усп. хим., 17, 351 (1948); Диссертация, ИФХ АН УССР, 1941.
- <sup>3</sup> Б. М. Нейман, А. А. Добринская, В. И. Гнубкин, Механизм образования холодного пламени бутана, М., 1940.
- <sup>4</sup> Я. В. Штерн, Н. Я. Черняк, ДАН, 78, 91 (1951).
- <sup>5</sup> П. Ю. Бутягин, Л. Я. Марголис, ДАН, 66, 405 (1949).
- <sup>6</sup> П. Я. Бутягин, С. Ю. Елович, ДАН, 75, 5 (1950).
- <sup>7</sup> А. А. Маркевич, ЖФХ, 22, 941 (1948).
- <sup>8</sup> М. В. Поляков, В. В. Шаля, ДАН, 73, 979 (1950).
- <sup>9</sup> В. В. Шаля, М. А. Пионтковская, М. В. Поляков, ДАН, 74, 1113 (1950).