

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ *n*-ПЕНТАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

С. П. Прокопчук, С. С. Абаджев, В. У. Шевчук

Жидкофазное окисление парафиновых углеводородов C_4 — C_7 является одним из основных методов получения низших алифатических карбоновых кислот [1—5]. В работах [6—9] показано, что существенное влияние на состав продуктов окисления оказывают соли металлов переменной валентности, в частности марганца. Однако имеющиеся литературные данные не позволяют сделать однозначные выводы, особенно в количественном аспекте, о влиянии катализаторов на общую селективность реакции образования карбоновых кислот и их соотношение при окислении парафиновых углеводородов.

В настоящей работе в сопоставимых условиях изучено некаталитическое и каталитическое окисление *n*-пентана — основного компонента газового бензина, используемого в качестве сырья для получения карбоновых кислот. Исследование реакции окисления *n*-пентана кислородом воздуха проводили в стеклянном реакторе с двухсторонним сжатием. Использование стеклянного реактора исключало возможность попадания в реакционную систему посторонних ионов металлов. Ионы металлов Fe, Co, Ni, Cr, Mn вводили в реакционную систему в виде ацетатов, растворенных в уксусной кислоте. Количество вводимых ацетатов металлов соответствовало концентрации ионов $1,2 \cdot 10^{-3}$ г·ион на 1 г·моль уксусной кислоты. Предварительными опытами было установлено, что дальнейшее увеличение концентрации катализатора не оказывает заметного влияния на протекание реакции. Реакцию окисления изучали при 165° и давлении $5,06 \cdot 10^6$ Па. Расход воздуха через реактор составлял 0,4 л/мин. Газообразные и жидкие продукты анализировали хроматографически. Содержание перекисных соединений определяли иодометрически.

При окислении *n*-пентана образуются газообразные и жидкие продукты. Газообразные продукты окисления содержат в основном окислы углерода. В небольших количествах наблюдается образование метана, этана и пропана. Основными жидкими продуктами являются низшие алифатические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая). В меньших количествах образуются сложные эфиры спиртов C_1 — C_5 (в основном ацетаты), кетоны (ацетон, метилпропилкетон, диэтилкетон), вода, в незначительных — альдегиды и спирты C_1 — C_5 .

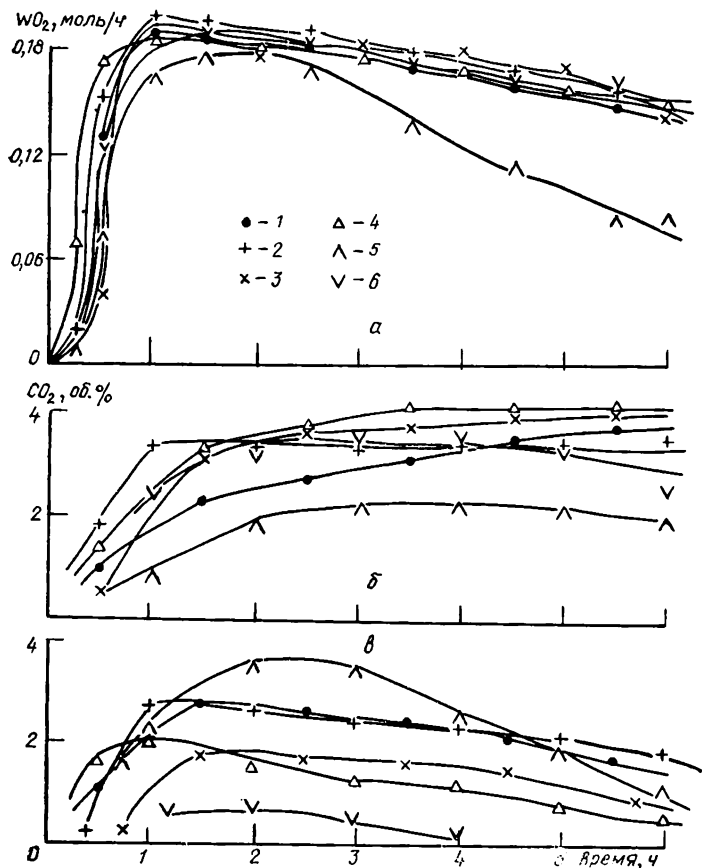
Анализ зависимости скорости поглощения кислорода от времени показывает (рисунок, а), что без катализатора и в присутствии всех добавляемых ионов металлов, кроме марганца, максимальная скорость реакции достигается за время, равное примерно 1 ч. В присутствии ионов марганца скорость реакции увеличивается медленнее, чем с другими ионами. Максимальная скорость окисления устанавливается за 1,5—2 ч, затем она уменьшается и после 6 ч составляет 40 % от своего максимального значения.

Концентрация CO_2 в газах, покидающих реактор, монотонно возрастает с течением времени, концентрация CO, как и скорость реакции, вначале возрастает, затем падает (рисунок, б, в). Ионы Ni, Cr, Co практически не влияют на содержание CO_2 в газах. В присутствии ионов Fe и Co уменьшается количество образующегося CO_2 . На образование CO существенное влияние оказывают все ионы металлов переменной валентности. Наибольшее количество CO образуется в присутствии ионов Mn.

При некаталитическом окислении и в присутствии ионов Fe, Co, Ni, Cr газообразные продукты содержат метан, этан и пропан. Концентрация этих углеводородов также следует за скоростью реакции. Их максимальная концентрация не превышает 0,3—0,5 об. %. Наличие

Mn в реакционной системе полностью подавляет образование углеродных газов.

Данные по составу оксидата в конце окисления представлены в табл. 1. Концентрация перекисных соединений при некатализируемом окислении равна 0,1—0,2 моль/л; в присутствии всех ионов металлов они практически отсутствовали. Приведенное содержание уксусной кислоты включает и предварительно введенную в качестве



Влияние ионов металлов переменной валентности на скорость поглощения кислорода (а) и содержание CO_2 (б) и CO (в) в газах, покидающих реактор: 1 — Fe; 2 — Co; 3 — Cr; 4 — Ni; 5 — Mn; 6 — без добавок.

растворителя. Поэтому влияние ионов металлов оценивали по образованию других продуктов окисления. Ионы Co, Ni, Cr мало изменяют состав оксидата. В присутствии ионов Fe наблюдается заметное уменьшение концентрации пропионовой кислоты. Наиболее сильное влияние на состав оксидата оказывают ионы Mn, особенно на образование муравьиной кислоты. Концентрация пропионовой кислоты и кетонов при этом уменьшается.

Поскольку наибольшее влияние на распределение продуктов окисления оказывают ионы Mn, были проведены балансовые опыты с целью определения селективности образования различных продуктов. При определении селективности образования уксусной кислоты из общего количества кислоты в оксидате вычитали дополнительно введенное в качестве растворителя. В присутствии ионов Mn уменьшается степень превращения *n*-пентана, повышается селективность превращения *n*-пентана в карбоновые кислоты вследствие существенного увеличения выхода муравьиной кислоты, уменьшается выход кетонов (табл. 2). Суммарная селективность образования эфиров и газообразных продуктов остается на том же уровне.

Таблица 1

Состав оксидата *n*-пентана ($\tau=6$ ч, $t=165^\circ$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$: $\text{CH}_3\text{COOH}=1$, давление— $5,06 \cdot 10^6$ Па, концентрация ионов — $1,2 \cdot 10^{-3}$ г·ион/моль)

Ионы	Концентрация, моль/л											
	Муравьиная кислота	Уксусная кислота	Пропионовая кислота	Метил-ацетат	Этилацетат	Пропил-ацетат	Бутил-ацетат	Метил-пропил-кетон + диметил-кетон	Ацетон	H ₂ O	Ацетальдегид	Пентан
Без катализатора	0,49	8,37	0,52	0,26	0,26	0,12	0,08	0,44	0,23	4,13	0,014	2,17
Fe	0,28	8,60	0,21	0,22	0,21	0,07	0,05	0,16	0,18	6,9	0,015	2,20
Ni	0,22	7,87	0,33	0,17	0,29	0,12	0,07	0,30	0,23	5,4	0,016	2,59
Co	0,37	7,88	0,34	0,21	0,37	0,17	0,06	0,16	0,07	5,8	0,020	2,52
Cr	0,38	7,26	0,41	0,23	0,24	0,11	0,03	0,32	0,21	7,63	0,024	2,48
Mn	1,65	8,03	0,16	0,05	0,19	0,11	0,07	0,01	0,06	4,16	0,004	2,63

Таблица 2

Селективность образования основных продуктов окисления *n*-пентана, %

Продукт	Без катализатора	Mn-катализатор	Продукт	Без катализатора	Mn-катализатор
Кислоты:			Кетоны	20,7	3,0
муравьиная	3,9	19,4	Эфиры	23,9	25,6
уксусная	22,8	26,7	Окислы углерода и углеродородные газы	16,1	19,7
пропионовая	12,6	5,6			

Примечание. Степень превращения *n*-пентана без катализатора равна 42,1, с Mn-катализатором — 30,5 %.

Полученные результаты согласуются с ранее высказанным предположением об увеличении ионами Mn скорости молекулярного распада гидроперекиси с преимущественным образованием муравьиной кислоты [8]. Это приводит к уменьшению скорости образования радикалов, ответственных за разветвление цепей, что обуславливает снижение степени превращения *n*-пентана.

Сопоставляя данные по окислению *n*-бутана [9] и *n*-пентана, можно также отметить, что эффективность действия ионов Mn зависит от числа углеродных атомов в углеводороде. Так, при окислении *n*-бутана в присутствии ионов Mn конверсия углеводорода уменьшается в 2 раза по сравнению с окислением без добавок ионов Mn, при окислении *n*-пентана конверсия уменьшается в 1,4 раза. Селективность образования муравьиной кислоты при каталитическом окислении *n*-бутана в присутствии ацетата Mn возрастает в 7 раз по сравнению с некаталитическим, в случае *n*-пентана — в 5 раз. По-видимому, с увеличением длины углеродной цепи эффективность действия ионов Mn на молекулярный распад гидроперекиси уменьшается.

1. New D. C. L. Acetic acid process.— Chem. Ind., 1960, N 29, p. 942.
2. Окисление рафината каталитического реформинга с добавками *n*-пентана / М. В. Ефремова, Л. Н. Калинчук, Р. В. Токарева, В. М. Даян.— Промышленность Армении, 1981, № 6, с. 42—43.
3. Бломберг Э. А., Заиков Г. Е., Эмануэль Н. М. Окисление *n*-бутана в газовой и жидкой фазах.— Нефтехимия, 1961, 1, № 1, с. 235—243.
4. Набарян Т. К. Жидкофазное окисление узких фракций газового бензина.— Там же, 1968, 8, № 1, с. 85—89.
5. Окисление газового бензина в жидкой фазе под давлением / Э. Л. Тер-Газарян, А. А. Берлин, Р. Е. Мачинская и др.— Нефтехимия, 1963, 3, № 6, с. 886—891.
6. Козорезов Ю. И. О регулирующей функции Mn-катализатора при окислении изобутана и *n*-бутана.— Укр. хим. журн., 1966, 32, № 10, с. 1101—1105.

7. Получение кислородсодержащих соединений из технических углеводородных смесей C_3-C_5 / Ю. И. Козорезов, Н. М. Каманш, З. А. Костылева, Г. В. Прохоров.— Нефтехимия, 1964, 4, № 2, с. 290—293.
8. Федурца М. У., Абаджев С. С. Жидкофазное окисление изобутана.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 266—270.
9. Прокопчук С. П., Абаджев С. С. Влияние ионов Mn на распределение продуктов жидкофазного окисления *n*-бутана.— Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение, 1983, № 164, с. 50—52.

Львовский
политехнический институт

Поступила
14 ноября 1982 г.

УДК 541.135

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пак Чжон Су, И. Н. Максимова

На основании плотности при 20—80° рассчитан мольный объем растворов V гидроксидов, сульфатов, нитратов и хлоридов щелочных металлов и рассмотрена зависимость полученных величин от природы ионов, молекулярной массы и концентрации электролитов. Для расчета использовали уравнение

$$V = \frac{100M}{c\rho}, \quad (1)$$

где M и c — молекулярная масса и концентрация электролита, мас. %; ρ — плотность раствора, г/см³.

Зависимость $V=f(M)$ показывает, что независимо от природы электролита точки, определяющие V при определенной концентрации электролита в растворе, образуют прямую, наклон которой уменьшается с увеличением концентрации, то есть природа электролита и, в частности, его молекулярная масса сильнее влияют в концентрированных системах. Уравнение прямой имеет вид

$$V_t = k_t \cdot M. \quad (2)$$

Величины k_t могут быть найдены (с погрешностью 0,2—0,4 %) по уравнению

$$k_t = k_{20^\circ} [1 - 6 \cdot 10^{-4} (t - 20^\circ)]. \quad (3)$$

Значения k при 20° для разных концентраций электролитов следующие:

c , мас. %	5	10	15	20
k_{20°	19	9,2	5,88	4,28

Погрешность расчета мольного объема и плотности растворов по уравнениям (1) — (3) составляет 0,5—1,5 %.

В результате анализа зависимости $V=f(M)$ можно предположить наличие одной кривой для растворов различных электролитов в координатах $V=f(m)$, где m — моляльность, моль/кг воды. Данное предположение подтверждено зависимостью при 50° (рис. 1), которая подчиняется уравнению

$$V_{50^\circ} = 1026/m, \quad (4)$$

позволяющему определять плотность и мольный объем растворов с погрешностью 0,3—0,4 %.

Для исследования было использовано уравнение [1]

$$V = V_1 + V_2q + pn_2, \quad (5)$$

где V — объем раствора, содержащего 1 моль электролита; V_1 — объем 1 моля электролита; V_2q — объем воды, приходящейся на 1 моль электролита.