

# ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИЮ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Р. А. БАХЧАДЖЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XI 1980

Исследовано влияние удельной поверхности реакционного сосуда ( $S/V$ ) на реакцию низкотемпературного окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту. Показано, что с увеличением  $S/V$  возрастает количество израсходованного альдегида и сокращается время пребывания реакционной смеси в реакторе.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Известно, что при низкотемпературном газофазном окислении пропионового альдегида кислородом воздуха основными продуктами являются пропионовая и надпропионовая кислоты [1—3], соотношение количеств которых зависит от условий проведения опытов (размеры и удельная поверхность реакционного сосуда ( $S/V$ ), обработка стен реактора различными веществами и т. д.) [1, 4]. Имеющиеся немногочисленные данные указывают на возрастание выхода пропионовой кислоты с ростом удельной поверхности.

Целью настоящей работы является исследование влияния удельной поверхности реакционного сосуда на процесс селективного окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту.

Опыты проводились в проточных условиях, при атмосферном давлении в струе воздуха. Методика эксперимента подобна описанной в [3]. Концентрации  $C_2H_5CHO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $C_2H_5OH$  и  $CO_2$  определялись методом газовой хроматографии:  $C_2H_5CHO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $C_2H_5OH$ —на колонке длиной 3 м и диаметром 0,4 см, заполненной полиэтиленгликольадипинатом, на носителе хромосорб W, при 124°, детектор—пламенно-ионизационный;  $CO_2$ —на колонке длиной 3 м и диаметром 0,4 см, заполненной полисорбам-1, детектор—катарометр. Надпропионовая кислота анализировалась йодометрическим титрованием, а пропионовая—титрованием пробы раствором КОН в присутствии индикатора фенолфталена.

В опытах были использованы реакторы из пирексового стекла длиной  $l=67$  и  $19$  см, диаметром  $d=3,3$  см. Температура опытов варьировалась в интервале 130—180°, а концентрация исходного альдегида—от 7,8 до 12,5 об. %. Изменение  $S/V$  достигалось заполнением реактора насадкой. В качестве насадки служили цилиндрические трубки из пирексового стекла с внешним и внутренним диаметрами  $\delta_1=5,5$  и  $\delta_2=3,7$  мм, соответственно, длиной от 20 до 3 см, или цилиндрические трубки из молибденового стекла с  $\delta_1=3,8$  и  $\delta_2=2,4$  мм длиной 1,5 см. Реальные значения  $S/V$  трудно было точно оценить, поэтому в данном случае под  $S/V$  подразумевается отношение общей площади поверхности реакционного сосуда и насадки к его объему. Реакторы и насадка промывались хромовой смесью, водой, затем они обрабатывались 10% раствором KCl. Выбор соли KCl обусловлен тем, что образующаяся при окислении про-

пропионового альдегида надпропионовая кислота заметно быстрее распадается на этой поверхности, чем на поверхности реактора, обработанной реакцией [3, 5]. Кроме того, в [3] показано, что в этом реакторе при  $175^\circ$  в ряде случаев до 85% израсходованного альдегида переходит в кислоту.

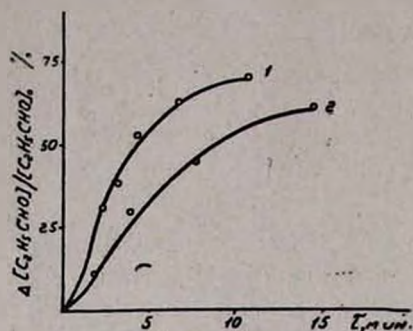


Рис. 1. Кинетические кривые расхода пропионового альдегида в реакционном сосуде с насадкой из пирексового стекла с  $S/V = 5,5 \text{ см}^{-1}$  (1) и без насадки с  $S/V = 1,2 \text{ см}^{-1}$  (2) при  $175^\circ$  и  $[C_2H_5CHO]_0 = 7,8\%$ .

Кривые расходования пропионового альдегида в реакторах с насадкой из пирексового стекла и без нее, полученные нами при  $175^\circ$ , приведены на рис. 1. Содержание альдегида в смеси составляет 7,8%. Из сравнения этих кривых рис. 1 видно, что скорость окисления альдегида в реакторе с насадкой возрастает примерно в 2 раза. Анализируемые количества надпропионовой кислоты в указанных реакторах при времени пребывания (отношение свободного объема к скорости потока) смеси в реакционном сосуде  $\tau = 7 \text{ мин}$ , составляют 0,58 и 15% от израсходованного альдегида, соответственно. Такое резкое падение процентного содержания надпропионовой кислоты с увеличением  $S/V$  неудивительно и связано с гетерогенным радикальным распадом надпропионовой кислоты на поверхности, обработанной  $KCl$  [5]. Что касается количества пропионовой кислоты, то опытами установлено, что при  $175^\circ$  окисление пропионового альдегида сопровождается заметным образованием вторичных продуктов, что несколько уменьшает максимальный выход пропионовой кислоты. Естественно предположить, что понижение температуры приведет к увеличению селективности процесса. Как оказалось, в условиях настоящих опытов оптимальной температурой окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту является  $150^\circ$ . При этой температуре выход пропионовой кислоты (в реакторе с насадкой из пирексового стекла) в расчете на израсходованный альдегид при  $\tau = 6,3 \text{ мин}$  возрастает примерно на 10—12% по сравнению с  $175^\circ$ , составляя  $\sim 90\%$ .

Более подробно влияние  $S/V$  на ход процесса было изучено при  $150^\circ$  и исходной концентрации альдегида в смеси 12,5%. Кривые расходования пропионового альдегида в зависимости от  $\tau$  представлены на рис. 2. Измерения показали, что с увеличением удельной поверхности скорость расходования альдегида по-прежнему возрастает. Для наглядности на рис. 3 приведена зависимость количества израсходованного альдегида от  $S/V$  при фиксированном  $\tau = 1,5 \text{ мин}$ . Из полученных данных следует, что при увеличении удельной поверхности от 5,5 до  $14,5 \text{ см}^{-1}$  количество израсходованного альдегида возрастает в 8 раз,



составляя 70—75% от исходного альдегида. В последнем случае селективность по пропионовой кислоте достигает ~90—95%.

Однако из рис. 3 следует также, что дальнейшее увеличение удельной поверхности не будет заметно влиять на скорость расходования альдегида. Это подтверждается результатами опытов, поставленных в реакторе с  $l=19$  и  $d=3,3$  см. Насадкой служили цилиндрические трубки с  $\delta_1=3,7$  и  $\delta_2=2,4$  мм, длиной 1,5 см или кусочки битого молибденового стекла. В этих случаях скорость расходования альдегида увеличилась незначительно.

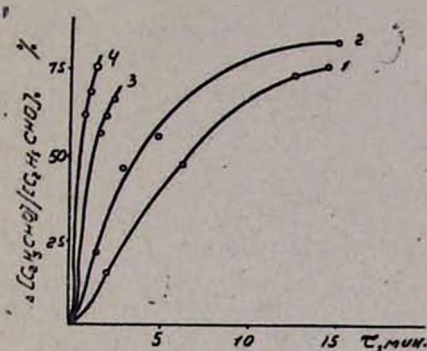


Рис. 2. Кинетические кривые расходования пропионового альдегида в реакционных сосудах из пирексового стекла с  $S/V=5,5$  (1), 7 (2), 9,6 (3) и  $14,5$   $\text{см}^{-1}$  (4) при  $150^\circ$  и  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0=12,5\%$ .

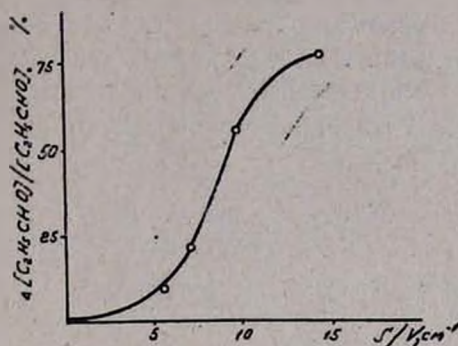


Рис. 3. Кривая зависимости расходования пропионового альдегида от удельной поверхности реакционного сосуда при  $\tau=1,5$  мин,  $150^\circ$  и  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0=12,5\%$ .

Опыты показали, что с увеличением  $S/V$  возрастает не только количество израсходованного альдегида, но и селективность по пропионовой кислоте, достигая 90—95%. При этом выход надпропионовой кислоты заметно уменьшается, составляя ~0,24% в реакторе с  $S/V=9,6$   $\text{см}^{-1}$  при  $\tau=2$  мин.

Обращает на себя внимание резкое сокращение времени пребывания реакционной смеси в реакторе, при котором наблюдаются значительные превращения исходного альдегида (70—75%) с 90—95% селективностью по кислоте. К примеру, если в реакторе с  $S/V=5,5$   $\text{см}^{-1}$   $\tau=15$  мин, то в реакторе с  $S/V=14,5$   $\text{см}^{-1}$   $\tau=1$  мин (табл.).

Таблица  
Экспериментальные данные окисления пропионового альдегида в зависимости от  $S/V$

| $S/V, \text{см}^{-1}$ | $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0, \%$ | $\tau, \text{мин}$ | $\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]_0}, \%$ | $\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}]}, \%$ |
|-----------------------|------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5,5                   | 12,5                                     | 15                 | 70—75                                                                                   | 90—95                                                                                    |
| 7                     | 12,5                                     | 7,4                | 70—75                                                                                   | 90—95                                                                                    |
| 9,6                   | 12,5                                     | 2                  | ~70                                                                                     | 90—95                                                                                    |
| 14,5                  | 12,5                                     | 1                  | ~70                                                                                     | 90—95                                                                                    |

Среди прочих продуктов реакции можно отметить наличие уксусного альдегида (3—4%), этилового спирта (1—2%) и  $\text{CO}_2$  (1—1,5% в расчете на израсходованный альдегид).

Отметим, что при жидкофазном окислении пропионового альдегида [6—8] в ряде случаев в присутствии катализаторов пропионата марганца или кобальта также наблюдается 75% превращение альдегида с 90% селективностью по пропионовой кислоте.

Таким образом, исследования показали, что увеличение удельной поверхности реакционного сосуда является эффективным способом воздействия на процесс селективного окисления пропионового альдегида в пропионовую кислоту, приводя к значительному сокращению времени реакции и увеличению выхода пропионовой кислоты.

В заключение авторы приносят благодарность Э. А. Оганесян и Д. Г. Пароникяну за помощь в работе.

ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԳՈՐԾՈՆԵՐԻ ԱԶԴԱՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻՆԻ  
ԳԱԶԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ՎՐԱ

Բ. Հ. ԲԱԽՉԱԽՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ռեակցիոն անոթի մակերեսի և ծավալի հարաբերության (SV) ազդեցությունը պրոպիոնալդեհիդի գազաֆազ ցածր ճնշմամբ օքսիդացման ռեակցիայի վրա: Ցույց է տրված, որ S/V-ի մեծացումով աճելանում է ելային ալդեհիդի ծախսը և կրճատվում ռեակցիայի ժամանակը:

## THE EFFECT OF HETEROGENEOUS FACTORS ON THE GAS PHASE OXIDATION REACTION OF PROPIONALDEHYDE

R. A. BAKHCHAJIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The effect of the surface to volume ratio ( $S/V$ ) of the reaction vessel in the gas phase oxidation of propionaldehyde has been investigated. It has been shown that an increase in the yield of propionic acid was observed with an increase in the  $S/V$  ratio.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Эмануэль, Сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, М., 1950.
2. A. Combe, M. Niclausse, M. Letort, Rev. Inst. France Petrole, 10, 786, 929 (1950).
3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 107 (1977).
4. G. Skirrow, J. E. Griffiths, Oxid. and Comb. Rev., 3, 47 (1968).
5. Г. О. Багдасарян, Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 899 (1976).
6. W. K. Langdon, E. J. Schwoegler, Ind. Eng. Chem., 43, 1011 (1951).
7. Пат. Швейц., 18.1 (1943). Chem. Zbl., 2, 1587 (1943).
8. Пат. Герм., 724722, K1, 120, 7, 9 (1942). Chem. Zbl., 1, 1000 (1943).