

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.094.3+542.943 : 66.069.728.2 : 547.27

К ВОПРОСУ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ КЕТОНОВ ПРИ
ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ПАРАФИНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ

Т. К. НУБАРЯН и Л. А. ТАВАДЯН

НПО «ПРОМАВТОМАТИКА», Кировакан

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VI 1987

Изучено влияние карбонильных соединений на процесс высокотемпературного жидкофазного окисления парафиновых углеводородов.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 12.

В качестве сырья для получения низкомолекулярных жирных кислот применяют прямогонные газовые бензины или отдельные нефтяные фракции, состоящие в основном из парафиновых углеводородов, с точкой кипения, обычно не превышающей 423 К. Практическая перспективность сложного радикально-цепного процесса жидкофазного окисления [1] определяется его селективностью при малых энергетических затратах и высоких скоростях химического процесса. Решение этих задач предусматривает знание механизма процесса и его кинетических параметров. Особенный интерес при жидкофазном окислении парафиновых углеводородов до низкомолекулярных жирных кислот вызывает механизм образования и дальнейших превращений кетонов.

Целью настоящей работы является изучение влияния возвращаемых в процесс жидкофазного окисления газового бензина промежуточных карбонильных соединений на соотношение кислот C_1 — C_3 в оксидате, а также, ввиду того, что основным компонентом газового бензина является *n*-пентан [2], анализ возможных путей образования и превращения кетонов при высокотемпературном жидкофазном окислении пентана.

Экспериментальная часть

Для решения первой задачи опыты проводились в лабораторном реакторе из нержавеющей стали при условиях, соответствующих промышленным на НПО «Наирит». Температура 433—453 К, давление 4. 10^3 —5. 10^3 кПа, весовое отношение воздух/газовый бензин удовлетворяет кинетическому режиму процесса.

Анализ оксидата и отдельных его фракций, содержащих кетоны, производился методом ГЖХ на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором, на колонке с внутренним диаметром 3 мм и длиной 3 м, заполненной цеолитом (0,25—0,5 мм), пропитанным 10% силиконовой жидкостью F-1150 при температуре колонки 373—375 К с использованием газа-носителя (гелия) марки «в. ч.».

Оксидат, полученный в результате окисления газового бензина, выкипающего в пределах 309—353 К, содержащего 70% *n*-пентана, при температуре 443 К, давлении 4900 *кПа* и времени пребывания в реакционной зоне 3 ч (степень конверсии углеводородного сырья 50—60%) разделялся путем ректификации на 5 фракций. В результате анализа фракций оксидата было определено, что наибольшими концентрациями кетонов характеризуются фракции, выкипающие в пределах 313—333 К (плотностью d_{20} —0,78) и 353—371 К (d_{20} —0,87). Результаты анализов фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав фракций оксидата, содержащих кетоны

Определяемые компоненты	Состав фракций оксидата, вес. %	
	313—333 К	353—371 К
Ацетон	58,4	9,0
Метилпропилкетон	4,0	56,2
Метилэтилкетон	3,1	4,3
Диэтилкетон	—	7,0
Метилацетат	10,0	0,9
Метилформиат + ацетальдегид	0,2	—
Непрореагировавшие углеводороды	20,6	—
Вода	5,0	12,0
Кислоты	—	11,2

Таким образом, преобладающим компонентом фракции оксидата 313—333 К является ацетон, фракция же, выкипающая в пределах 353—371 К, содержит преимущественно метилпропилкетон.

Специально поставленными опытами были исследованы кинетические закономерности поглощения кислорода в процессе окисления газового бензина как при периодическом, так и при непрерывном ведении процесса.

В зоне реакции при температуре 448—353 К и давлении 4900 *кПа* варьировали скорость подачи воздуха так, что весовые отношения воздух/газовый бензин составляли 1/1; 1,4/1; 1,5/1; 2,1/1. Как следует из рис. 1, при отношениях воздух/газовый бензин более, чем 1,4/1, скорость поглощения кислорода практически не меняется. Свидетельством протекания процесса в кинетической области является ярко выраженная зависимость скорости процесса от температуры. Как показано на рис. 2, при отношении воздух/газовый бензин 3/1 скорость окисления с повышением температуры возрастает. В промышленных условиях окисление газового бензина протекает в реакторе идеального смешения при весовом отношении воздух/сырье, равном 3/1—4/1. Таким образом, окисление газового бензина в лабораторных и промышленных условиях происходит в кинетической области, т. е. скорость и пути превращения при протекании сложной реакции определяются ее механизмом.

Проведены эксперименты для определения влияния на выход продуктов окисления газового бензина возврата фракций оксидата, содержащих кетоны. В опытах сырьем являлись газовый бензин самостоятельно и его смеси с фракциями, выкипающими в пределах 313—333 К и 353—371 К, полученными из оксидата предыдущего эксперимента по окислению газового бензина. Возврат фракции оксидата 313—333 К в количестве 16 вес. % вносил 1,1 моля ацетона на 1 л окисляемой смеси, а фракции оксидата 353—371 К (17 вес. %) — 0,9 моля метилпропилкетона. Результаты опытов представлены в табл. 2.

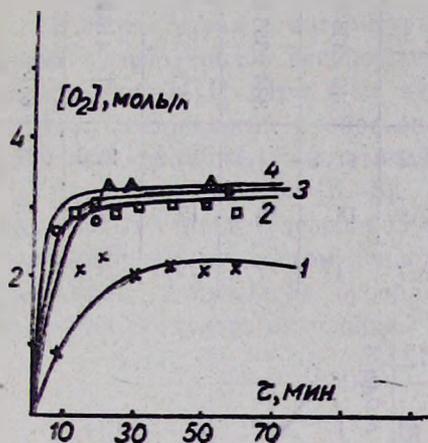


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода в процессе окисления газового бензина при вес. соотношения: воздух/газовый бензин 1:1 (1); 1,4:1 (2); 1,5:1 (3); 2,1:1 (4).

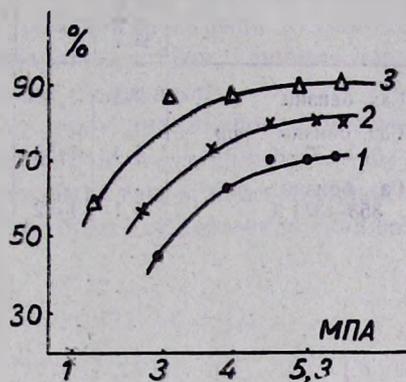


Рис. 2. Влияние давления на степень конверсии кислорода в процессе окисления газового бензина при вес. соотношении воздух/газовый бензин 3,3/1; времени реакции 3 ч. температурах: 423—433 К (1); 433—443 К (2); 443—453 К (3).

Возврат фракций оксидата, содержащих кетоны, в процесс окисления газового бензина значительно повышает содержание ацетона в оксидате. Об этом свидетельствует не только анализ самого оксидата, но и результаты его разгонки. Выход фракции оксидата 313—333 К, содержащей в основном ацетон, значительно возрастает при рецикле фракции 353—371 К, содержащей преимущественно метилпропилкетон. Таким образом, сопряженное окисление газового бензина с избытком метилпропилкетона приводит к образованию ацетона.

Для определения влияния индивидуальных кетонов на процесс окисления газового бензина были поставлены эксперименты по его окислению в присутствии ацетона (в количестве 3,5 моля на 1 л окисляемой смеси).

Как следует из рис. 3, ввод ацетона в зону реакции увеличивает выходы муравьиной и уксусной кислот при сокращении выхода пропионовой кислоты. Эти данные согласуются с результатами, приведенными в табл. 2.

В связи с тем, что основным компонентом газового бензина является *n*-пентан, был проведен аналитический обзор данных по жидкофазному окислению *n*-пентана в условиях, аналогичных исследован-

ным. В результате анализа работ [3, 4] получены кинетические кривые (рис. 4) образования кетонов при жидкофазном окислении *n*-пентана в реакторе из нержавеющей стали под давлением 4900—5000 *кПа*, соотношении воздух/*n*-пентан, соответствующем кинетическому режиму, и температурах 433, 448 К.

Таблица 2

Влияние возврата фракций оксидата, содержащих кетоны, на окисление газового бензина

Окисляемое сырье	Анализ оксидата, моль/л				Фракции оксидата, об. %				куб.
	кетоны (на ацетон)	кислоты			313—333 К	331—353 К	353—371 К	371—416 К	
		C ₁	C ₂	C ₃					
Газ, бензин	3,5	1,46	3,5	1,2	11,4	14,3	13,2	40,5	21
Газ, бензин + фр. 313—333 К	4,4	1,68	3,8	0,8	18	10,5	12	44,5	15
Газ, бензин + фр. 353—371 К	4,1	1,52	4,0	0,7	14	7,1	12,5	50,3	17

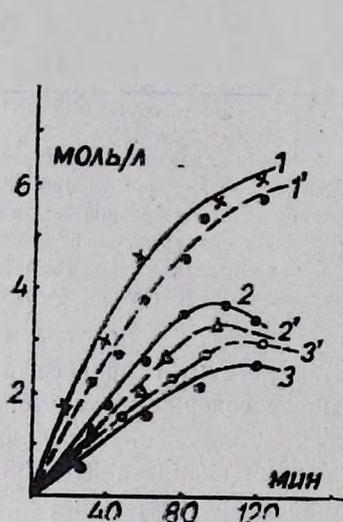


Рис. 3. Влияние ацетона на образование кислот C₁—C₃ при окислении газового бензина (реактор из нерж. стали, давление 4900 *кПа*, температура 443 К, весовое соотношение воздух/окисляемое сырье 3:1) — 1'—уксусная; 2'—муравьиная; 3'—пропионовая кислоты при окислении газового бензина: 1—уксусная; 2—муравьиная; 3—пропионовая кислоты при окислении газового бензина с добавкой 3,5 моль/л ацетона.

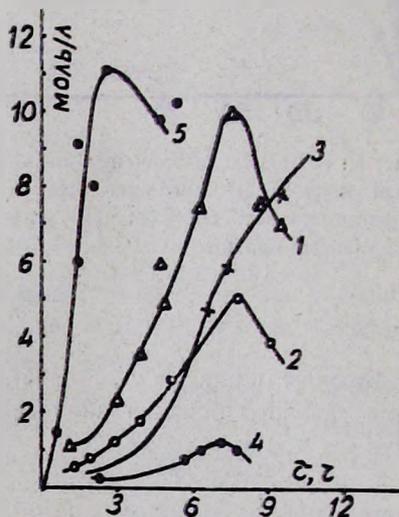


Рис. 4. Кинетические кривые накопления кетона при окислении *n*-пентана (реактор из нерж. стали, давление 4900 *кПа*, вес. соотношение воздух/углеводород 3,5/1): 1—метилпропилкетон (температура процесса 433 К); 2—диэтилкетон (433 К); 3—ацетон (433 К); 4—метилэтилкетон (433 К); 5—ацетон (448 К).

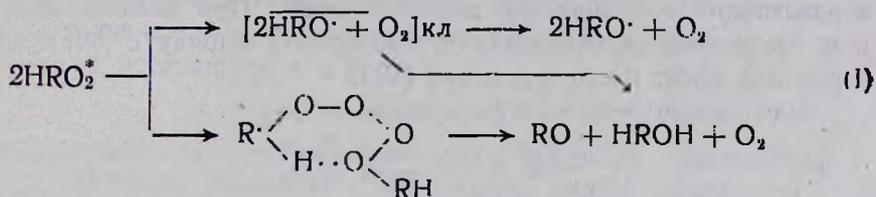
Как следует из рис. 4, при жидкофазном окислении *n*-пентана при 433 К уже в начале процесса образуются метилпропилкетон и

диэтилкетон. Ацетон и метилэтилкетон образуются на более поздних стадиях процесса. Кривые накопления кетонов, за исключением ацетона, указывают на промежуточный характер их образования при 433 К. В связи с малой реакционной способностью ацетона [5] наблюдается рост его концентрации с увеличением времени пребывания *n*-пентана в реакционной зоне. При 448 К через 2 ч наблюдается падение концентрации ацетона. Скорость образования ацетона при 448 К в 8–10 раз выше, чем при 433 К.

Обсуждение результатов

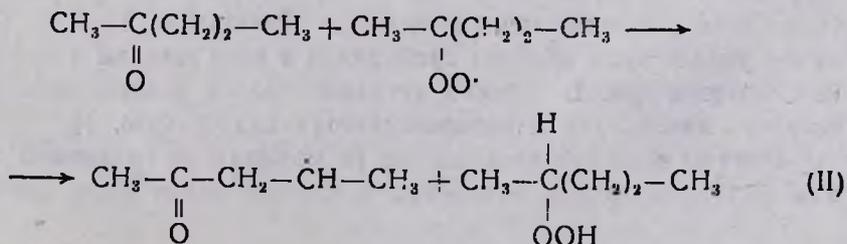
В соответствии с литературными данными по жидкофазному окислению углеводородов решающую роль в этих процессах играют пероксирадикалы [1]. При этом наряду с реакциями отрыва атомов водорода, приводящими к образованию гидропероксидов, значительную роль играют также квадратичные реакции радикалов.

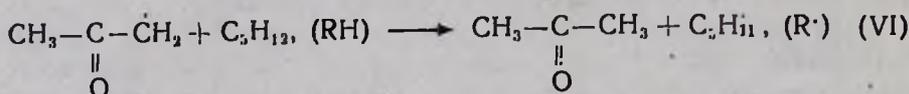
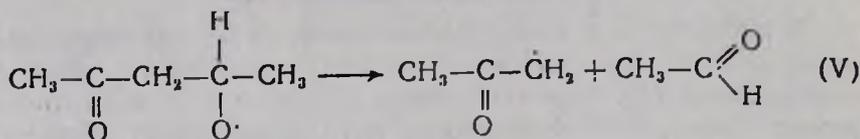
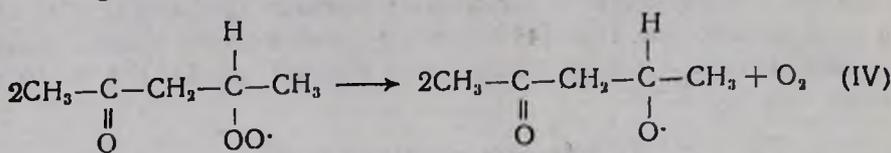
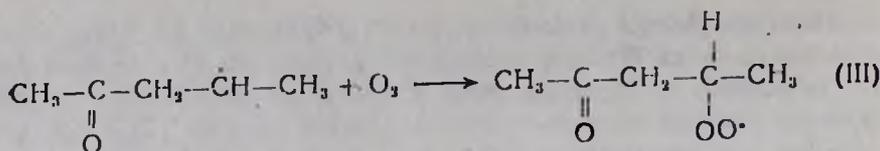
Согласно работам [6–8], реакции пероксирадикалов, производных разных типов углеводородов, между собой могут приводить как к молекулярным продуктам (спирты и кетоны), так и к алкоксильным радикалам, дальнейшие превращения которых существенно влияют на состав продуктов окисления.



При окислении *n*-пентана первоначальное образование метилпропил- и диэтилкетонов может быть объяснено взаимодействием пероксирадикалов $\text{CH}_3-\underset{\text{OO}\cdot}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{OO}\cdot}{\text{CH}}-\text{C}_2\text{H}_5$. Как известно, образующиеся пероксирадикалы способны также взаимодействовать с продуктами окисления углеводородов при содержании последних в количестве около 10% от концентрации углеводородов [9].

Образование ацетона, являющегося основным продуктом, как при окислении *n*-пентана, так и его природных смесей с другими углеводородами, может быть объяснено протеканием совокупности реакций, начальной стадией которых является взаимодействие метилпропилкетона с пероксильными радикалами. Дальнейшая трансформация пероксильных радикалов, содержащих карбонильную группу, в алкоксильные радикалы является непосредственным источником ацетона.



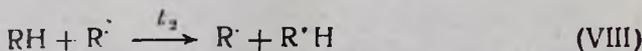


Ранее [6, 7] было показано, что уже при температуре 373 К канал образования алкоксильного радикала взаимодействием между собой пероксирадикалов является доминирующим. При высокотемпературном жидкофазном окислении углеводородов наряду с образованием пероксида имеет место и реакция (VI).

Если рассмотреть конкурирующие реакции



и



в условиях эксперимента ($P=5000$ кПа; $T=448$ К; $[\text{O}_2] \approx 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{RH}] \approx 7$ моль/л, то при $K_1 = 10^8 - 10^9$ л/моль·с [10]. $W_1 \approx 10^7$ [R·] моль/л·с.

Для реакции (VIII), идентичной (VI), согласно [11]

$$\lg K_2 = (10,86 - 53,5/\Theta) n,$$

где $\Theta = 2,3RT$ кДж/моль, n — число С—Н-связей в углеводороде.

$K_2 \approx 10^6$ л/моль·с. $W_2 = k_2 [\text{RH}] [\text{R}\cdot] \approx 10^7$ [R·] моль/л·с, т. е.

$$W_1 \approx W_2$$

Таким образом, скорости реакций образования $\text{R}\cdot\text{O}_2$ и отрыва атомов водорода радикалами являются соизмеримыми величинами. При окислении *n*-пентана интенсивное образование ацетона наблюдается с увеличением времени пребывания в зоне реакции и при повышении температуры. В момент активного роста концентрации ацетона скорость накопления метилпропилкетона падает (рис. 4).

Образование метилэтилкетона (в меньших по сравнению с ацетоном количествах) при окислении *n*-пентана может быть объяснено в

соответствии с аналогичным механизмом из метилпропилкетона в случае атаки пероксирадикалом более прочной метильной С—Н-связи.

Согласно цепному свободно-радикальному механизму окисления, возможно объяснение увеличения скорости окисления ацетона в среде окисляющихся углеводов. Превращение ацетона в этих условиях в присутствии пероксидов углеводов также может привести к образованию уксусного и муравьиного альдегидов, окисляющихся соответственно до уксусной и муравьиной кислот.

Ранее в работе [3] описывалось, но не объяснялось значительное повышение содержания альдегидов при окислении пентана с рециклом легких фракций оксидата, содержащих преимущественно кетоны. Образование альдегидов при совместном окислении углеводов и кетонов может свидетельствовать в пользу весомого вклада реакции (V) предлагаемого механизма превращения кетонов в среде окисляющихся углеводов.

Следует отметить, что т. к. реакции окисления углеводов в промышленных условиях протекают в реакторе из нержавеющей стали при высокой температуре и значительной коррозионной активности оксидата, то в реакционной массе содержатся соединения металлов переменной валентности, катализирующие весь процесс [12], в том числе повышающие скорость образования как (RO_2) , так и $(RO\cdot)$ с дальнейшим превращением в кетоны.

ՊԱՐԱՅԻՆԱՅԻՆ ԱՄԽԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿՏԱԶԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱՐԿՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՉՈՒ

Ք. Կ. ՆՈՒԲԱՐԻԱՆ Ե Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ

Կատարված աշխատանքը վերաբերվում է սահմանային ածխաջրածինների բարձր ջերմաստիճանային, հեղուկֆազային օքսիդացման վրա կարբոնիլային միացությունների ազդեցության հետազոտությունը:

Ցույց է տրված, որ օքսիդացված ֆրակցիայի ունեցվելը, որը պարունակում է մեթիլպրոպիլկետոն, հանգեցնում է աջտոնի կոնցենտրացիայի մեծացմանը: Առաջարկված է մեթիլպրոպիլկետոնի, աջտոնի օքսիդացման մեխանիզմը օքսիդացվող ածխաջրածինների միջավայրում:

ON KETONES TRANSFORMATIONS IN LIQUID PHASE OXIDATION OF SATURATED HYDROCARBONS

T. K. NUBARIAN and L. A. TAVADIAN

The influence of carbonyl compounds on high temperature liquid phase oxidation of saturated hydrocarbons has been determined. It has been established that the recycle of the fraction containing methylpropylketone leads to acetone concentration rise. The mechanism of methylpropylketone and acetone transformations in the media of oxidizing hydrocarbons has been suggested.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
2. Нубарян Т. К., Нубарян М. А., Басенцян С. С., Багдасарян В. В., Маркосян Ф. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 675.
3. Гвоздовский Г. Н. — Окисление изо-пентана, n-пентана и головной фракции прямогонного бензина в жидкой фазе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1966.
4. Даян В. М., Аствацатрян С. А., Кушина И. Д., Пыж М. И., Паздерский Ю. А., Левуш С. С. — Ж. хим. пром., 1982, № 6, с. 6.
5. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. — Механизм окисления кислородсодержащих соединений. Минск. Наука и техника, 1975, с. 87.
6. Tavadian L. A., Nalbandian A. B., Vidoczny T., Gal D. — Oxidation Communications, 1983, v. 4, p. 149.
7. Тавадян Л. А. — Хим. физика, 1986, т. 5, с. 63.
8. Тавадян Л. А., Нубарян Т. К., Тоникян А. К., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 343.
9. Скибида И. П., Майзус Э. К., Эмануэль Н. М. — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 82.
10. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола (модельные реакции). М., Наука, 1984, с. 205.
11. Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е. — Кин. и кат., 1987, т. 28, № 3, с. 531.
12. Кораблев Л. И., Булыгин М. Г., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. — В сб. Теория и практика жидкофазного окисления. М., Наука, 1974, с. 64.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 672—675 (1988 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422+542.61+546.683

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ В ОКСИДНО-МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ САФРАНИНОМ Т

Дж. А. МИКАЕЛЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 X 1987

Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения микроколичеств таллия в оксидно-марганцевых рудах сафранином Т (СТ). Хлороталлат СТ экстрагируется изоамилацетатом из солянокислых растворов в интервале кислотности от pH 3,0 до 1,0 М. Предел обнаружения 0,1 мкг/мл. Определению мешают золото (III), сурьма (V), хром (VI), ртуть (II) и нитрат-ионы.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Основные красители нашли широкое применение при разработке экстракционно-фотометрических и экстракционно-флуориметрических методов определения микроколичеств различных элементов, поскольку обеспечивают достаточно низкие пределы обнаружения, а в некоторых случаях — и высокую избирательность. СТ до настоящего времени использовался мало. Известны экстракционно-фотометрическое определение рения [1, 2] и экстракционно-флуориметрическое определение сурьмы [3]. В работе [2] приведены качественные реакции СТ с анионны-