

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА**

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 21 IV 2005

Изучено влияние добавок ацетальдегида на процесс газофазного окисления пропилена. Показано, что при $T = 578 \text{ K}$, $P = 26,6 \text{ кПа}$ в смеси $C_3H_6:O_2 = 1:1$, независимо от содержания ацетальдегида в исходной смеси, стационарное значение его концентрации равно максимальной концентрации, достигаемой в опытах без добавок. Этот результат хорошо согласуется с литературными данными. При $T = 623 \text{ K}$ и $P = 19,2 \text{ кПа}$ в смесях $C_3H_6:O_2 = 3:1; 1:1; 1:7$ максимальная концентрация ацетальдегида растет с увеличением его содержания в исходной смеси, что ранее не наблюдалось. Изучено влияние добавок ацетальдегида на скорости расходования пропилена и накопления продуктов реакции, а также на выходы метанола и оксида пропилена. Показано, что с точки зрения повышения выхода этих промышленно важных продуктов целесообразно проводить процесс эпоксицирования в эквимольной смеси.

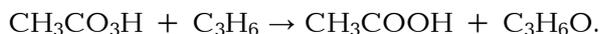
Рис. 1, табл. 4, библиографических ссылок 13.

Ацетальдегид является одним из промежуточных продуктов окисления пропилена, оказывающих наиболее сильное влияние на ход процесса. В настоящее время достаточно подробно изучена роль ацетальдегида в механизме разветвления цепей при окислении пропилена [1-4]. Однако роль ацетальдегида при проведении процесса в широком диапазоне изменения условий и его влияние на выход продуктов изучены мало.

Цель настоящей работы – установление возможности интенсификации процесса эпоксицирования пропилена, влияния добавок ацетальдегида на выходы продуктов в широком диапазоне изменения состава исходной смеси.

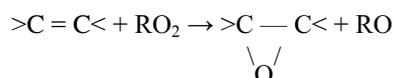
Известно, что при низкотемпературном сопряженном окислении пропилена с ацетальдегидом в жидкой фазе процесс имеет селективный

характер и в основном протекает с образованием оксида пропилена и уксусной кислоты [5-9]. Процесс эпоксицирования при этом проходит через стадию промежуточного образования надуксусной кислоты и может быть схематично представлен брутто-реакциями:



При более высоких температурах ($T > 570\text{K}$) совместное окисление пропилена и ацетальдегида, по мнению авторов [10], является неэффективным с точки зрения получения кислородсодержащих соединений, в частности, оксида пропилена.

В более поздних работах было установлено, что при газофазном окислении этилена и пропилена эпоксицирование олефинов происходит при взаимодействии алкилпероксидных радикалов с двойной связью олефина [11, 12].



В то же время относительно низкая эпоксицирующая способность алкилпероксидных радикалов RO_2 , по сравнению с ацетилпероксидными радикалами RCO_2 , образующимися при низких температурах [13], затрудняет использование газофазных процессов для эпоксицирования олефинов.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=7 \text{ см}$, $V=830 \text{ мл}$), промытом плавиковой кислотой и обработанном реакцией до получения воспроизводимых результатов. Реакционная смесь для хроматографического анализа отбиралась непосредственно из реактора через штуцер с вакуумным уплотнением. Анализ C_3H_6 , CH_3OH , CH_3CHO и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ проводился с использованием колонки, заполненной полимерным сорбентом полисорб-1 ($\tau=3 \text{ м}$, $T=364 \text{ К}$). Разделение H_2 , CO , CH_4 проводилось на колонке с молекулярными ситами СаА ($l=2 \text{ м}$, $T=364 \text{ К}$). Детектором в обоих случаях служил катарометр. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Окисление пропилена изучалось в смесях $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2 = 3:1$; $1:1$ и $1:7$, при изменении соотношения реагентов более, чем в 20 раз. Для всех смесей процесс проводился в области медленной реакции при $P=19,2 \text{ кПа}$ и $T=623 \text{ К}$. Для сравнения с литературными данными в случае смеси $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2 = 1:1$ процесс проводился также и в области холодных пламен при $P=26,6 \text{ кПа}$ и $T=578 \text{ К}$. При этом наблюдались три холоднопламенные вспышки.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Во всех случаях были получены кинетические закономерности накопления основных продуктов реакции и расхода пропилена. Полученные данные обобщены в табл. 1-4. Измерялись также саморазогревы в ходе реакции, максимальные величины которых в зависимости от количества ацетальдегида в исходной смеси показаны на рисунке.

Как видно из данных табл. 1-4, добавки ацетальдегида во всех случаях приводят к интенсификации окислительного процесса. Сокращается период индукции, возрастают максимальные скорости накопления всех продуктов реакции и расхода пропилена. При добавках ацетальдегида в количествах, соответствующих максимальным, достигаемым в реакции без добавок, процесс окисления с самого начала протекает с максимальной скоростью.

Во всех случаях с увеличением добавки ацетальдегида возрастает максимальная концентрация метанола, а максимальная концентрация оксида пропилена при этом уменьшается. При окислении пропилена в смеси $C_3H_6:O_2 = 3:1$ максимальная концентрация формальдегида с увеличением добавок ацетальдегида растет, а в остальных случаях практически не меняется.

Обращает на себя внимание факт постоянства максимальной концентрации ацетальдегида при окислении пропилена с различными добавками ацетальдегида в области холодных пламен. Полученная закономерность хорошо согласуется с [4]. Во всех остальных случаях максимальная концентрация ацетальдегида зависит от его содержания в исходной смеси. Следует отметить согласие между данными табл. 1-4 и рисунком. Можно видеть, что наибольшие разогревы наблюдаются в смеси $C_3H_6:O_2 = 1:1$ при $P=26,6$ *кПа* и $T=578$ *К*, а наименьшие – в смеси $C_3H_6:O_2 = 1:7$, т. е. с увеличением максимальной скорости окисления увеличивается величина саморазогрева. Аналогично увеличение разогревов наблюдается и при увеличении скорости окисления, связанном с добавками ацетальдегида (рис.).

Как видно из табл. 1-4, добавки ацетальдегида в исходную смесь приводят к уменьшению максимальной концентрации важного продукта – оксида пропилена. При добавках ацетальдегида, соответствующих максимальным, уменьшение концентрации оксида пропилена составляет 17-23% для смесей $C_3H_6:O_2 = 1:1$ и $3:1$. При окислении пропилена в области холодных пламен ($C_3H_6:O_2 = 1:1$), т. е. при более высоком давлении и низкой температуре, селективность превращения пропилена в его оксид, определяемая по максимальной скорости накопления оксида пропилена, мало зависит от добавок ацетальдегида (табл. 1). Для той же смеси при более низком давлении и высокой температуре добавки ацетальдегида снижают селективность образования оксида пропилена в 1,8 раза. При тех же температуре и давлении уменьшение селективности при добавках ацетальдегида к смеси $C_3H_6:O_2=3:1$ составляет 1,7. В смеси $C_3H_6:O_2=1:7$ максимальная концентрация оксида

пропилена не зависит от добавок ацетальдегида. При этом практически не меняется и селективность образования оксида пропилена. В то же время как концентрация оксида пропилена, так и селективность его образования в этой смеси значительно ниже, чем в смесях, более богатых пропиленом. Во всех случаях наблюдается увеличение скорости накопления оксида пропилена. Наиболее значительное увеличение скорости при добавках ацетальдегида, соответствующих максимальным, наблюдается для смеси $C_3H_6:O_2 = 3:1$ в 3,3 раза, а наименьшее (для смеси $C_3H_6:O_2 = 1:1$ в области холодных пламен) – в 1,9 раза. Таким образом, как с точки зрения селективности получения оксида пропилена, так и с точки зрения интенсификации процесса оптимальным является окисление эквимолярной смеси в области холодных пламен.

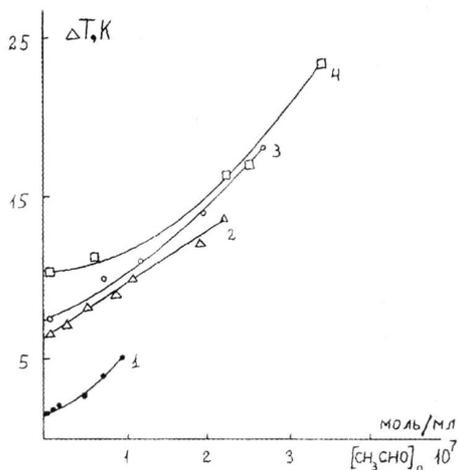


Рис. Зависимость максимального саморазогрева в реакции окисления пропилена от концентрации ацетальдегида в исходной смеси. 1 – $C_3H_6:O_2 = 1:7$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$. 2 – $C_3H_6:O_2 = 3:1$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$. 3 – $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$. 4 – $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=26,6$ кПа; $T=578K$.

Другим практически важным продуктом окисления пропилена является метанол. Как показали эксперименты, добавки ацетальдегида в реагирующую смесь приводят к увеличению максимальной концентрации метанола. Наиболее существенно (~1,6 раза) это увеличение при

Таблица 1

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^7$ *моль/мл*), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^9$ *моль/мл(с)*) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 \cdot 10^7$ *моль/мл*) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=26,6$ *кПа*; $T=578K$

$[CH_3CHO]_0$	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		HCHO		CO		C ₃ H ₆ O		C ₃ H ₆		t_p , с	S, мол.%
	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	расход	W_m		
0,00	2,45	2,21	3,13	3,67	1,62	1,44	16,4	23,8	2,84	2,92	64,0	11,0	960	26,6
0,61	2,49	—	3,63	3,98	1,64	1,64	16,9	27,6	2,84	3,40	64,0	11,9	220	28,6
2,23	2,54	—	3,88	5,63	1,58	2,18	17,6	39,0	2,38	4,60	61,6	17,6	30	26,0
2,46	2,48	—	3,88	6,50	1,60	2,27	17,9	44,0	2,36	5,42	63,2	19,3	0	28,0
3,38	2,45*	—	3,79	10,7	1,62	2,30	18,3	52,1	2,00	7,74	61,6	26,3	0	29,2

* – концентрация ацетальдегида после выхода ее на стационарное значение

t_p – время возникновения первого холодного пламени.

Таблица 2

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^7$ *моль/мл*), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^9$ *моль/мл(с)*) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 \cdot 10^7$ *моль/мл*) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=19,2$ *кПа*; $T=623K$

$[CH_3CHO]_0$	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		НСНО		С ₃ Н ₆ О		С ₃ Н ₆		τ_m , с	S, мол. %
	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	расхо д	W_m		
0,00	1,9 2	1,7 8	1,5 5	1,8 1	2,2 4	2,1 9	2,0 0	2,2 7	54,1	7,0 2	663	32,3
0,72	2,4 0	—	1,5 7	2,8 5	2,6 4	2,4 0	1,9 6	2,9 8	54,1	8,3 2	170	35,8
1,20	2,5 8	—	1,7 3	3,5 1	2,4 1	2,4 9	1,8 3	4,9 4	53,5	16, 3	80	30,4
1,73	2,5 3	—	1,9 2	4,4 5	2,3 9	2,5 6	1,7 2	5,3 4	53,0	27, 1	50	19,7
1,96	2,5 6	—	2,4 3	5,1 2	2,0 1	2,9 3	1,5 4	6,8 7	49,3	38, 3	0	17,9
2,66	2,2 7	—	2,6 8	6,5 3	2,3 2	3,2 0	1,4 9	8,3 2	49,1	48, 1	0	17,3

τ_m – время достижения максимальной скорости.

Таблица 3

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^7$, *моль/мл*), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^9$ *моль/мл(с)*) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 \cdot 10^7$ *моль/мл*) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 3:1$; $P=19,2$ *кПа*; $T=623K$

$[CH_3CHO]_0$	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		HCHO		CO		C ₃ H ₆ O		C ₃ H ₆		τ_m , с	S, <i>мол.%</i>
	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	расход	W_m		
0,00	1,8 7	2,7 6	0,5 1	1,2 5	2,1 2	2,6 0	4,7 1	12, 5	0,9 0	1,4 0	23,1	5,9 5	76 0	23,5
0,25	1,9 2	—	0,5 1	1,4 0	2,1 3	2,6 0	4,8 6	13, 5	0,8 7	1,6 3	23,1	10, 0	30 0	16,2
0,50	2,0 7	—	0,5 5	2,0 3	2,1 6	2,8 1	5,0 7	14, 6	0,8 6	2,8 0	23,1	17, 8	80	15,8
0,85	2,1 9	—	0,6 8	2,8 1	2,2 2	3,0 9	5,2 8	17, 9	0,8 2	3,0 6	23,1	20, 0	20	15,3
1,05	2,3 2	—	0,7 5	3,1 1	2,2 6	3,3 8	5,8 2	23, 1	0,7 9	3,5 0	23,1	26, 2	5	13,3
1,87	2,4 0	—	0,7 9	4,2 1	2,5 6	7,2 0	6,4 0	25, 5	0,7 4	4,6 0	23,1	33, 6	0	13,7
2,19	2,4 5	—	0,8 1	5,3 6	2,7 1	9,2 8	6,5 8	30, 2	0,7 3	5,2 5	23,1	43, 8	0	12,0

Таблица 4

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^6$ моль/мл), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^6$ моль/мл(с) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 \cdot 10^6$ моль/мл(с) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 3:1$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$

[CH ₃ CHO] 0	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		HCHO		CO		C ₃ H ₆ O		C ₃ H ₆		τ_m, c	S, мол.%
	C _m	W _m	C _m	W _m	C _m	W _m	C _m	W _m	C _m	W _m	расход	W _m		
0,00	0,48	0,10	0,37	0,09	0,54	0,12	7,47	2,00	0,38	0,09	83,8	0,84	1050	10,7
0,05	0,50	—	0,37	0,13	0,53	0,18	7,30	2,31	0,38	0,13	80,8	1,19	640	10,9
0,20	0,55	—	0,40	0,16	0,54	0,31	6,64	2,82	0,37	0,16	78,9	1,39	200	11,5
0,48	0,67	—	0,42	0,28	0,54	0,42	6,60	4,04	0,38	0,26	77,4	2,33	0	11,2
0,98	0,74	—	0,46	0,35	0,52	0,69	6,97	6,78	0,37	0,49	75,9	4,38	0	11,2

окислении пропилена в смесях $C_3H_6:O_2 = 1:1$ и $3:1$ при $P=19,2$ *кПа*, $T=623K$. Увеличение скорости накопления метанола в этих смесях также значительно – 3,4 и 2,8 раз, соответственно. В области холодных пламен добавки ацетальдегида увеличивают скорость накопления метанола в 1,8 раза.

Полученные результаты представляются важными с точки зрения осуществления процесса в практических целях. Они выявляют режимы, при которых процесс может быть осуществлен с максимальной скоростью и наибольшей селективностью. Как скорость, так и селективность являются основными показателями, характеризующими процесс при техническом осуществлении.

Таким образом, незначительные добавки ацетальдегида могут интенсифицировать процесс получения оксида пропилена и метанола при окислении пропилена. Наиболее оптимальными являются эквимольные смеси при повышенных давлениях, в которых наблюдается рост как селективности, так и скорости образования оксида пропилена и метанола.

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԵԼՔԻ ՎՐԱ ԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻՆԻ ԱՎԵԼՅՈՒԿՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՄԵՆՅԵՎ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպիլենի գազաֆազ օքսիդացման պրոցեսում ացետալդեհիդի ավելցուկների ազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ $T= 578$ K և $P=26,6$ կՊա պայմաններում, անկախ էլային $C_3H_6: O_2 = 1:1$ խառնուրդում ացետալդեհիդի պարունակությունից, նրա ստացիոնար կոնցենտրացիայի արժեքը հավասար է առանց ավելցուկների կատարված փորձերում հաստատված ացետալդեհիդի մաքսիմալ կոնցենտրացիային: Այս արդյունքը գտնվում է լավագույն համապատասխանության մեջ գրականական տվյալների հետ:

$C_3H_6 : O_2 = 3:1; 1:1; 1:7$ խառնուրդներում, $T=623K$, $P=19,2$ կՊա պայմաններում ացետալդեհիդի մաքսիմալ կոնցենտրացիան աճում է էլային խառնուրդում նրա քանակի աճին զուգընթաց, որը ավելի վաղ չէր դիտվել: Ուսումնասիրվել է պրոպիլենի ծախսի արագության և ռեակցիայի արգասիքների կուտակման արագության, ինչպես նաև պրոպիլենի օքսիդի և մեթանոլի էլքերի վրա ացետալդեհիդի ավելցուկների ազդեցությունը:

Ցույց է տրված, որ այդ արժեքավոր նյութերի էլքերի բարձրացման տեսանկյունից նպատակահարմար է պրոցեսը տանել բարձր ճնշումների տակ, էկվիմոլեկուլյար խառնուրդներում:

THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE ADDITION ON THE YIELDS OF THE PRODUCTS OF PROPYLENE GAS PHASE OXIDATION

R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHYAN

The influence of acetaldehyde on gas phase oxidation of propylene has been studied. At $T=578\text{K}$ and $P=26,6\text{ kPa}$ the stationary concentration of acetaldehyde in mixture $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1:1$ was found to be independent on its quantity in initial mixture, what is in a good agreement with literature data. Results, obtained for the maximal concentrations of acetaldehyde for $T=623\text{K}$, $P=19,2\text{ kPa}$ and $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 3:1; 1:1; 1:7$ are at odds with literature data. It was shown that acetaldehyde increases the rates of propylene consumption and products accumulation. In order to improve the yield of methanol and propylene oxide the oxidation process would be carried out in equimolar mixture under high pressure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Штерн В.Я., Поляк С.С. // ДАН СССР, 1949, т. 46, №2, с. 235.
- [2] Штерн В.Я., Поляк С.С. // ЖФХ, 1953, т. 27, №5, с. 631.
- [3] Поляк С.С., Штерн В.Я. // ДАН СССР, СХ, 1970, т. 182, №5, с. 240.
- [4] Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960, 493 с.
- [5] Валов П.И., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. // Изв. АН СССР, СХ, 1966, т. 8, с. 1334.
- [6] Боболев А.В., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. // ЖФХ, 1970, т. 44, №4, с. 1028.
- [7] Боболев А.В., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. // Изв. АН СССР, СХ, 1968, №4, с. 951.
- [8] Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. // Нефтехимия, 1973, т. 13, №5, с. 673.
- [9] Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. // Нефтехимия, 1974, т. 14, №4, с. 612.
- [10] Евзерихин Е.И., Арцис Е.С. // Нефтехимия, 1969, т. 9, №2, с. 242.
- [11] Arsentiev S.D., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 13, №2, p. 125.
- [12] Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Мхитарян С.А., Манташян А.А. // Хим. физика, 1985, т. 4, №1, с. 75.
- [13] Selby K., Waddington D.I. // J. Chem. Soc. Perkin-II, 1980, №1, p. 65.