

TALLINNA POLÛTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

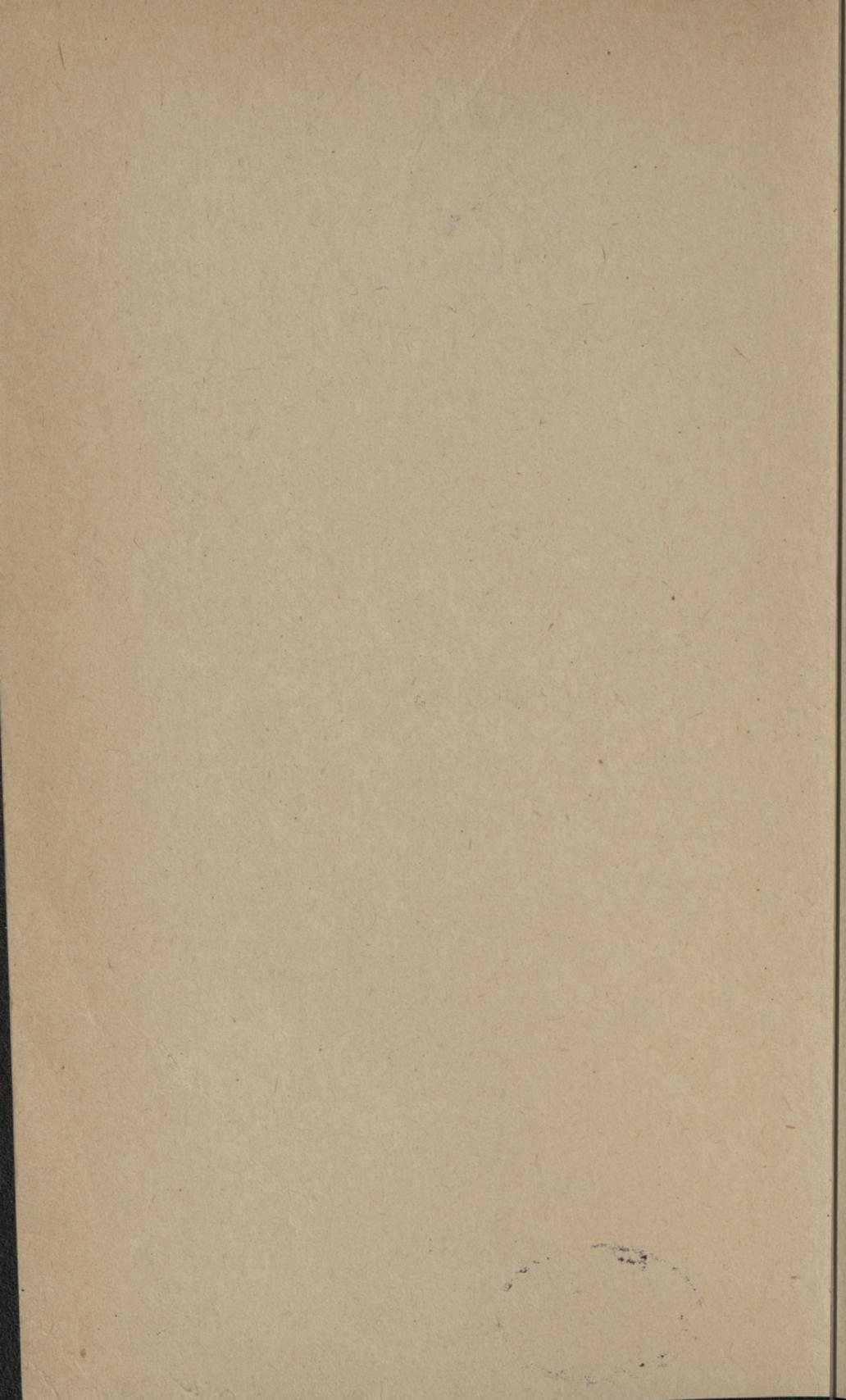
СЕРИЯ А

№ 299

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ XXV

(Технология органических веществ III)



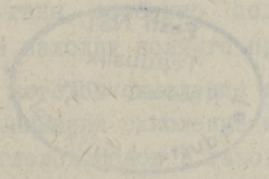
Ep. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 299 1970

УДК 542.943

Сборник статей
по
**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ XXV**

(Технология органических веществ III)



ТАЛЛИН 1970

Ep. 1002

GEORGI A. NO. 293 1970

NYL BILKNS

GEORGI A. NO.

NO.

XNUMN N XNUMHEON
TEHODON XXV

(XNUMN OXNUMN N XNUMN)



Ep. 10022

NYL BILKNS

УДК 542.943

Х.Т.Раудсепп, И.Р.Эйнборн

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
Сообщение III

Исследование гетерогенного каталитического
окисления пропана на катализаторе VO_2 .

Одним из важных продуктов основного органического синтеза является уксусная кислота. Дефицитность уксусной кислоты лимитирует в нашей стране производство разных синтетических материалов.

Наиболее перспективными методами производства уксусной кислоты являются методы окисления углеводородов кислородом воздуха. Несмотря на простоту процесса окисления, удовлетворительные результаты по разработке методов синтеза кислородных соединений окислением углеводородов кислородом воздуха получены только в последнее время.

С каждым годом увеличивается в нашей стране количество попутных газов добычи нефти и газов, образующихся при переработке нефти. Эти газы, особенно содержащие предельные углеводороды, пока не находят полного применения.

Среди различных методов окисления газообразных углеводородов заслуживает внимания окисление их в газовой фазе. Но методы окисления углеводородов в газовой фазе еще мало разработаны. Лучшие результаты по окислению пропана и бутана в газовой фазе получили в последние годы Раудсепп и Миккал

[I-4]. Но результаты этих исследований еще недостаточны для составления схемы технологии синтеза уксусной кислоты, поскольку эффективность синтеза уксусной кислоты зависит от многих факторов.

Для установления этих закономерностей были проведены опыты окисления пропана кислородом воздуха над двуокисью ванадия в газовой фазе при разных температурах, времени контакта и соотношениях пропана и кислорода в исходной газовой смеси.

Аппаратура и методика опытов

При исследовании процесса окисления пропана применялся технический пропан в составе: 94,3% пропана, 1,5% этана, 2% бутана и 2,2% изобутана.

Катализатором служила двуокись ванадия, полученная восстановлением сплавленной пятиокиси ванадия пропаном при $380-400^{\circ}$. Размер зерен катализатора 1-2 мм.

Опыты проводились на проточном реакторе. Исходная газовая смесь, состоящая из пропана и воздуха, подавалась из газометра через осушительную колонну с хлористым кальцием и реометр в реактор. Реактором служил двухканальный алюминиевый блок с электрическим нагревом. В первом канале входящие в реактор газы нагревались до температуры реакции, второй канал был наполнен катализатором. Использовалось 20 мл катализатора. Температура измерялась хромель-алюмелиевыми термомпарами. Выходящая из реактора паро-газовая смесь проходила наполненный водой абсорбер и собиралась в газометре.

Продукты реакции, улавливаемые водой, анализировались на содержание кислот титрованием 0,1 норм. раствором щелочи. Газообразные продукты реакции анализировались на газоанализаторе ВТИ. При отдельных опытах анализ жидких продуктов окисления проводился методом газо-жидкостной хроматографии. Для этого жидкие продукты окисления конденсировали в холодильнике, охлаждаемом смесью льда и соли [5]. Использовался газо-жидкостный хроматограф ЛХМ 8М (длина колонны 4 м, диаметр 3,5 мм). В качестве неподвижной фазы использовался полипропиленгликоль (10%) с примесью H_3PO_4 (3%) на целите

545. Газ-носитель - гелий. Температура колонны 100°C .

После каждого опыта отбирали пробы катализатора для определения его состава.

Продолжительность реакции выражена условным временем контакта по Долгову [6]. Степень окисления соответствует количеству прореагированного пропана в % на исходный пропан. Селективность - выход кислот в % от теоретически возможного.

Экспериментальная часть

Опыты для выяснения влияния температуры и времени контакта на выход продуктов окисления пропана были проведены с исходной газовой смесью, содержащей 20% пропана в воздухе. Результаты опытов изложены в таблице I. Опыты были начаты со свежеприготовленным катализатором, содержащим от 87 до 97% двуокиси ванадия. Продолжительность опытов от 16 до 20 часов. Результаты опытов показывают, что катализатор постепенно окисляется. Через 6 - 8 часов работы катализатора его состав в дальнейшем мало изменяется. Одновременно катализатор достигает своей полной активности.

По данным таблицы I оптимальным интервалом работы катализатора в смысле образования карбоновых кислот при времени контакта 30 сек является $235 - 255^{\circ}\text{C}$. Степень конверсии в этих условиях составляет 21% и выход кислот 45% от теоретического.

Следующая серия опытов проведена при времени контакта 20 сек (опыты 5 - 8). Результаты опытов показывают, что при окислении пропана при времени контакта 20 сек общий характер процесса мало изменяется по сравнению с опытами при времени контакта 30 сек. Но оптимальной температурой образования карбоновых кислот является более высокая температура - 250 до 265°C . Процесс является более эффективным, так как производительность 1 л катализатора в час увеличивается.

Следующая серия опытов проведена при времени контакта II сек (опыты 9 - II). Другие условия опытов остались прежними. При температуре 245°C степень окисления составляет

Т а б л и ц а I

Окисление пропана на двуокиси ванадия при разных температурах и разных временах контакта.

Состав газа: 20% пропана, 80% воздуха

| № опыта | Температура °С | Время контакта сек | Выход продуктов окисления | | | | | | Содержание O ₂ в выходящих газах, % | Степень окисления % | Селективность % |
|---------|----------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------|-----------------|
| | | | Кислоты | | CO ₂ в молях на моль исходного пропана | CO в молях на моль исходного пропана | Г на литр катализатора в час | CO в молях на моль исходного пропана | | | |
| | | | в экв. на моль исходного пропана | в весов. % на прореагировавший пропан | | | | | | | |
| I | 225 | 29,8 | 0,076 | 78,5 | 4,9I | 0,07I | 0,173 | 8,2 | 13,2 | 57,6 | |
| 2 | 245 | 29,8 | 0,096 | 69,4 | 6,22 | 0,128 | 0,310 | 2,2 | 21,0 | 45,7 | |
| 3 | 265 | 31,8 | 0,086 | 55,6 | 5,22 | 0,157 | 0,305 | 1,3 | 21,1 | 40,6 | |
| 4 | 285 | 29,1 | 0,039 | 29,7 | 2,62 | 0,183 | 0,329 | 0,6 | 19,7 | 19,8 | |
| 5 | 225 | 20,0 | 0,065 | 65,8 | 5,4 | 0,102 | 0,176 | 9,1 | 13,6 | 47,6 | |
| 6 | 245 | 19,3 | 0,092 | 67,9 | 9,2 | 0,122 | 0,255 | 4,0 | 18,7 | 49,2 | |
| 7 | 265 | 20,5 | 0,099 | 65,9 | 9,3 | 0,151 | 0,264 | 2,2 | 20,5 | 48,4 | |
| 8 | 285 | 20,3 | 0,044 | 28,6 | 4,2 | 0,176 | 0,364 | 0,5 | 21,0 | 21,0 | |
| 9 | 245 | 11,0 | 0,067 | 76,8 | 11,7 | 0,091 | 0,132 | 8,2 | 11,9 | 56,3 | |
| 10 | 265 | 10,8 | 0,091 | 67,0 | 16,2 | 0,111 | 0,261 | 5,3 | 18,5 | 49,3 | |
| 11 | 285 | 11,1 | 0,037 | 23,2 | 6,4 | 0,182 | 0,394 | 0,4 | 21,7 | 17,1 | |
| 12 | 245 | 34,8 | 0,090 | 53,4 | 5,0 | 0,160 | 0,350 | 0,8 | 23,0 | 39,2 | |

только II, 2%, хотя выход кислот от теоретического высокий. Степень использования кислорода - 57,3%. При температуре 265° степень окисления увеличивается до 18,5%, а выход кислот только на 10% ниже выхода кислот по сравнению с окислением пропана при времени контакта 20 сек при той же температуре. Вследствие малого времени контакта производительность катализатора увеличивается до 16,2 г кислот на I литр катализатора в час.

При температуре 285° при всех исследованных временах контакта преобладают процессы полного окисления и селективность процесса резко падает.

Данные таблицы показывают, что с увеличением времени контакта увеличивается степень окисления, но выход кислот от теоретически возможного падает. По выходу кислот поэтому оптимальным временем контакта при температуре 245° является 28-30 сек, а при температуре 265° - 18-20 сек. Исходя из производительности реактора малое время контакта является более выгодным.

Для выяснения возможности использования разбавленных газовых смесей при окислении пропана концентрацию пропана в исходной газовой смеси уменьшали до 8%. Были проведены опыты при температуре 245°С и времени контакта 30 сек и при температуре 265°С и времени контакта 20 сек. Результаты опытов изложены в таблице 2.

Результаты опытов показывают, что в связи с уменьшением концентрации пропана в исходной газовой смеси от 20 до 8% при температуре 245°С и времени контакта 30 сек степень окисления пропана увеличивается до 39%. Увеличивается количество образующихся кислот от 0,096 до 0,204 экв. на I моль исходного пропана. Соответственно увеличивается образование CO₂ и CO, но селективность процесса не уменьшается. Уменьшается степень использования кислорода и концентрация кислорода в выходящих газах достигает 8%.

При окислении пропана при температуре 265° и времени контакта 20 сек с уменьшением концентрации пропана в исходной газовой смеси степень окисления пропана повышается до 45%, а выход кислот на исходный пропан до 0,17 экв. на I моль

Т а б л и ц а 2

Окисление пропана при разных соотношениях пропана и кислорода
в исходной газовой смеси при температурах 245 и 265°C

| № оп-та | % пропана в воздухе | Про-пан:O ₂ моль/моль | Тем-пе-ра-тура °C | Время кон-такта сек | Выход продуктов окисления | | | | CO ₂ в молях на моль исходного пропана | CO в молях на моль исходного пропана | Содержание O ₂ в выходных газах, % | Степень окисления, % | Селек-тив-ность, % |
|---------|---------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---|---|--------------------------------------|---|----------------------|--------------------|
| | | | | | Кислоты | | г на литр катализатора в час | CO ₂ в молях на моль исходного пропана | | | | | |
| | | | | | в экв. на моль исходного пропана | в выходных на процент реализован | | | | | | | |
| 2 | 20,0 | I:0,84 | 245 | 29,8 | 0,096 | 62,4 | 6,2 | 0,128 | 0,310 | 2,2 | 21,0 | 45,8 | |
| 14 | 13,75 | I:I,31 | 245 | 30,7 | 0,151 | 70,5 | 6,5 | 0,200 | 0,372 | 4,2 | 29,2 | 51,8 | |
| 15 | 11,1 | I:I,68 | 245 | 31,7 | 0,170 | 74,3 | 5,7 | 0,210 | 0,412 | 5,8 | 31,2 | 53,0 | |
| 16 | 9,7 | I:I,96 | 245 | 29,4 | 0,188 | 71,6 | 5,9 | 0,223 | 0,472 | 6,3 | 35,8 | 52,6 | |
| 17 | 8,0 | I:2,40 | 245 | 30,1 | 0,204 | 71,5 | 5,2 | 0,280 | 0,480 | 8,2 | 39,0 | 52,4 | |
| 7 | 20,0 | I:0,84 | 265 | 20,5 | 0,099 | 65,9 | 9,3 | 0,151 | 0,264 | 2,25 | 20,5 | 48,4 | |
| 18 | 13,75 | I:I,31 | 265 | 20,3 | 0,120 | 60,1 | 7,85 | 0,212 | 0,369 | 4,8 | 27,4 | 43,7 | |
| 19 | 12,5 | I:I,48 | 265 | 21,4 | 0,136 | 57,0 | 7,61 | 0,235 | 0,470 | 4,8 | 32,6 | 41,8 | |
| 20 | 9,7 | I:I,96 | 265 | 20,9 | 0,175 | 58,3 | 7,85 | 0,280 | 0,600 | 5,0 | 41,0 | 42,7 | |
| 21 | 8,0 | I:2,40 | 265 | 20,3 | 0,172 | 52,4 | 6,5 | 0,299 | 0,701 | 6,9 | 44,8 | 38,4 | |

исходного пропана. Но при этом селективность процесса падает примерно на 15-20%. Содержание кислорода в выходящих из реактора газах доходит до 7%.

Опыты показывают, что выход карбоновых кислот и степень окисления пропана находятся в прямой зависимости от соотношения кислорода и пропана в исходной газовой смеси. Но при опытах с **уменьшенным** количеством пропана в исходной газовой смеси, вследствие чего относительная концентрация кислорода в выходящих газах высокая, наблюдалось постоянное окисление катализатора, что постепенно уменьшает активность катализатора.

Газо-хроматографический анализ жидких продуктов окисления пропана показал, что главным продуктом неполного окисления является уксусная кислота. В зависимости от режима окисления продукты содержат около 3% муравьиной кислоты. Оксидат содержит еще 0,2-0,5% карбонильных соединений. Другие продукты неполного окисления встречаются в виде следов.

В ы в о д ы

1. Пропан окисляется в газовой фазе кислородом воздуха на двуокиси ванадия с достаточно хорошим выходом кислот. Выход кислот от теоретически возможного составляет примерно 50%.

2. За один проход окисляется в зависимости от количества подаваемого на окисление воздуха от 20-44% использованного пропана.

3. Оптимальной температурой окисления является 245 - 265°, оптимальным временем контакта 10-20 сек.

4. Количество окисляемого пропана и выход кислот увеличиваются примерно пропорционально с увеличением кислорода в реакционной смеси.

5. Производительность катализатора в зависимости от условий окисления 6 - 17,5 г кислоты на I литр катализатора в час.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Авт. свид. № I66670, (1964).
2. М.Д. Миккал. Труды, ТПИ, Серия А, № 228, 1965, стр. 49.
3. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 1965, стр. 61.
4. М.Д. Миккал, Х.Т. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 236, 1966, стр. 51.
5. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды ТПИ, серия А, № 270, 1969, стр. 73.
6. Б.Х. Долгов. Катализ в органической химии, 1959, стр. 47.

H. Raudsepp, I. Einborn

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction of Hydrocarbons and Oxygen Compounds

III Investigation in Heterogeneous Catalytic Oxidation of Propane on VO_2 Catalyst

S u m m a r y

The catalytic vapor-phase air oxidation of propane on VO_2 catalyst was studied in the temperature range 225–285°C at contact time 11, 20 and 30 sec with the molar ratio propane-air oxygen 1:0,84. It was found that the optimum range of temperature was 245–265°C, the optimum contact time 10–20 sec.

The effect of the molar ratio propane-air oxygen in catalytic oxidation of propane was studied at temperature 245°C, at contact time 30 sec and at temperature 265°C, at contact time 20 sec. The results showed that the yield of acids and the amount of oxidised propane increased almost proportionally with increasing the amount of oxygen in the reaction mixture.

The main product of incomplete oxidation of propane was acetic acid. Formic acid and carbonyl compounds were found in negligible amounts.

УДК 542.943

Х.Т.Раудсепп, И.Р.Эйнборн

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
Сообщение IУ

Исследование каталитического окисления гексана
на катализаторе VO_2 в газовой фазе

В литературе имеется мало данных о каталитическом окислении гексана в газовой фазе. При окислении гексана в газовой фазе над катализаторами Co_3O_4 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , TiO_2 , MoO_2 , PbO , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 и V_2O_5 без носителей или на носителях Al_2O_3 или SiO_2 , Pd и Pt на целите, $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температурах 250 до 800°C [1] и на Pt на асбесте при 800°C [2] происходило полное окисление гексана до CO_2 и воды. При использовании в процессе окисления катализатора Pt в продуктах реакции найдены следы формальдегида [2].

Более подробно исследовано окисление пентан-гексановых смесей в виде низкокипящих фракций бензинов в жидкой фазе [3-9]. В качестве продуктов окисления получены кислоты, альдегиды, кетоны, спирты и эфиры.

Результаты наших прежних исследований [10-14] разрешают предполагать, что при газофазном каталитическом окислении гексана над двуокисью ванадия образуются преимущественно карбоновые кислоты.

В настоящей работе приведены результаты исследования окислительной деструкции гексана в газовой фазе над катализатором двуокисью ванадия.

Экспериментальная часть

Опыты окисления гексана были проведены на установке, схема и описание которой приведены в нашей прежней работе [14].

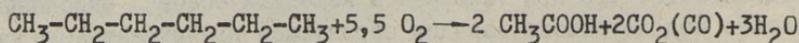
При опытах использовался гексан по МРТУ 6-09-2937-66, температура кипения 68,4-69°C.

В жидких продуктах окисления общее содержание кислот определялось титрованием 0,1 норм. раствором щелочи. Для выяснения состава жидкие продукты анализировались на газожидкостном хроматографе ЛХМ 8М. Компоненты разделялись на колонке длиной 3 м, диаметром 4 мм. В качестве стационарной фазы использовался полипропиленгликоль (10%) с примесью H_3PO_4 (3%) на целите 545. В качестве газа-носителя использовался гелий.

В газовых продуктах реакции определяли CO_2 , CO и непрореагировавший кислород газоанализатором ВТИ.

В качестве катализатора применялась гранулированная до диаметра 1-2 мм двуокись ванадия, полученная восстановлением сплавленной пятиокиси ванадия в токе пропана при температуре 400°C. Для определения изменения состава катализатора во время опытов отбирались пробы, которые титровали 0,1 норм. раствором КОН. Во время опытов был использован катализатор состава 95% VO_2 и 5% V_2O_5 , который формировался в течение 6-8 часов работы. Как показали опыты, состав катализатора зависит от условий опыта и может держаться в оптимальном составе в течение длительного времени.

Газо-хроматографический анализ продуктов окисления показал, что основным продуктом неполного окисления гексана является уксусная кислота. Поэтому при обработке результатов опытов принимали главной реакцией



По данному уравнению вычисляли выход кислот от теоретического. Степень окисления вычислялась по балансу углерода.

Экспериментальная часть

Первая серия опытов была проведена для выяснения зависимости влияния температуры на процесс окисления гексана. Условия опытов выбрали на основании наших прежних опытов окисления углеводородов. Составом исходной парогазовой смеси было выбрано 20% гексана в воздухе, временем контакта - 20 секунд. Результаты опытов приведены в таблице I (опыты № 2 - 15).

Результаты опытов показывают, что при температуре 205° реакция окисления протекает еще медленно, степень конверсии составляет только 5,3%. Процесс имеет высокую селективность - 55,6%, но для окисления используется только 60% кислорода. Оптимальной температурой окисления является 225-235°. При этой температуре образуется 0,095-0,105 эквивалента кислот на I моль исходного гексана. Степень окисления составляет 9,9%. При более высоких температурах селективность процесса падает, так как используется большее количество кислорода на образование продуктов полного окисления. При процессе окисления CO_2 образуется в большей степени, чем CO .

Так как при окислении I моля гексана потребуется кислорода в 2 раза больше, чем при окислении I моля пропана, то была проведена серия опытов (опыты № 16-18) с исходной парогазовой смесью, содержащей 11,5% гексана в воздухе (молярное соотношение гексана и кислорода 1 : 1,6). Время контакта серии опытов - 20 сек. Результаты опытов показывают, что при исходных паро-газовых смесях более богатых кислородом степень окисления гексана значительно увеличивается. Соответственно увеличивается выход кислот в эквивалентах на моль пропущенного через реактор гексана. Уменьшается только весьма незначительно производительность катализатора. Оптимальной температурой является 245°, при которой окисляется 18,6% гексана. Выход кислот составляет 0,171 моля на I моль исходного гексана.

Следующая серия опытов проведена примерно при тех же соотношениях гексана и кислорода - 1 : 1,7 - 1 : 1,8, но

Т а б л и ц а I

Результаты каталитического окисления гексана кислородом воздуха при разных температурах, времени контакта и соотношениях гексана и кислорода в исходной газовой смеси

| № опыта | Температура °C | Время контакта в сек | % гексана в воздухе | Выход продуктов окисления в молях на моль исходного гексана | | Выход кислоты | Выход продуктов окисления в молях на моль гексана | Выход кислоты в весовых % на прореагировавший гексан | Содержание O ₂ в выходящих газах, % | Степень окисления, % | Выход кислот от теоретического, % |
|---------|----------------|----------------------|---------------------|---|-------|---------------|---|--|--|----------------------|-----------------------------------|
| | | | | CO ₂ | CO | | | | | | |
| 2 | 205 | 21,5 | 20,0 | 0,059 | 0,158 | 0,057 | 73,3 | 9,1 | 5,6 | 53,1 | |
| 6 | 225 | 20,7 | 20,0 | 0,105 | 0,264 | 0,119 | 73,5 | 3,4 | 9,9 | 53,0 | |
| 7 | 235 | 20,4 | 20,0 | 0,096 | 0,279 | 0,118 | 57,7 | 3,0 | 9,8 | 48,9 | |
| 8 | 245 | 20,4 | 20,0 | 0,076 | 0,280 | 0,166 | 53,0 | 0,6 | 10,0 | 38,2 | |
| 13 | 265 | 21,3 | 20,0 | 0,051 | 0,296 | 0,161 | 32,4 | 0,3 | 9,3 | 27,4 | |
| 15 | 286 | 21,9 | 20,0 | 0,024 | 0,330 | 0,165 | 18,5 | 0 | 9,0 | 13,3 | |
| 16 | 205 | 19,9 | 11,5 | 0,076 | 0,246 | 0,062 | 69,5 | 12,65 | 7,7 | 49,7 | |
| 17 | 225 | 20,45 | 11,5 | 0,158 | 0,423 | 0,223 | 68,2 | 5,25 | 16,0 | 49,3 | |
| 18 | 245 | 19,75 | 11,5 | 0,171 | 0,457 | 0,312 | 64,2 | 1,4 | 18,6 | 46,3 | |
| 19 | 206 | 10,7 | 10,7 | 0,083 | 0,184 | 0,017 | 93,5 | 14,8 | 6,1 | 67,7 | |
| 20 | 225 | 10,7 | 10,7 | 0,126 | 0,401 | 0,176 | 63,2 | 8,5 | 13,9 | 45,5 | |
| 21 | 245 | 10,5 | 10,7 | 0,074 | 0,638 | 0,390 | 26,3 | 0,4 | 19,6 | 18,9 | |
| 22 | 265 | 10,6 | 10,7 | 0,047 | 0,674 | 0,490 | 15,6 | 0,3 | 21,0 | 11,2 | |

при времени контакта 10,5 - 10,8 сек (опыты № 19-22). Результаты опытов показывают, что при окислении гексана при времени контакта 10,7 сек. при температуре 225° степень конверсии составляет 13,9% и выход кислот 0,126 эквивалента на 1 моль исходного гексана. Однако степень использования кислорода невысокая и выходящие газы содержат 8,5% кислорода. При более высоких температурах резко растет доля продуктов полного окисления и селективность процесса уменьшается.

Проведенные нами опыты окисления гексана при разных температурах показали, что при некоторых исследованных условиях опыта достигается высокий выход кислот, но использование исходного кислорода неполное. Поэтому было проведено исследование влияния времени контакта на выходы продуктов окисления при разных температурах и составах исходного газа.

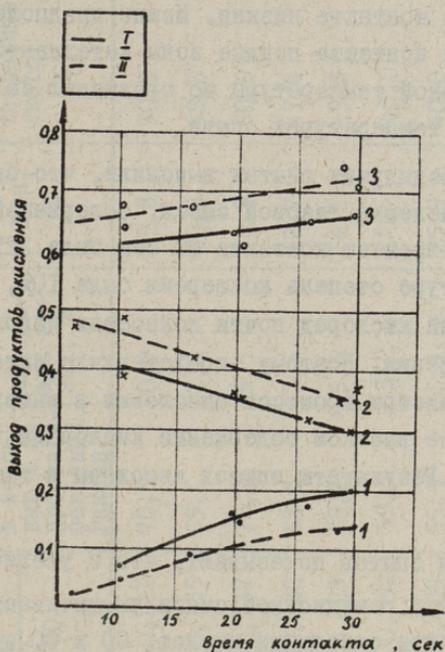
В таблице 2 приведены результаты опытов окисления гексана при температурах 225 и 245°С при разном времени контакта при содержании гексана в исходном газе 20% и 11,5%.

Результаты опытов (№ 6 - 30) показывают, что с увеличением времени контакта увеличивается степень окисления, при этом селективность процесса не уменьшается. Увеличивается выход кислот на исходный и на прореагированный гексан. С увеличением времени контакта, однако, падает производительность катализатора. Поскольку исходное сырье дешевое, можно предполагать, что использование времени контакта больше 20 сек. с точки зрения производительности реактора, не рационально.

Следующую серию опытов проводили при содержании 10-11,5% гексана в исходной газовой смеси при температуре 245° (опыты № 31-37) и 265° (фиг. 1). Результаты опытов показывают, что при окислении гексана при содержании гексана в исходной газовой смеси 11% при 245° с увеличением времени контакта увеличивается выход карбоновых кислот на исходный и прореагированный гексан. Степень окисления при увеличении времени контакта мало увеличивается. С увеличением времени контакта увеличивается количество образовавшегося CO_2 и уменьшается количество CO . При окислении гексана при 265° при разном времени контакта общий характер процесса остается неизмен-

Окисление тексана на двуокиси ванадия при температурах 225 и 245°C при разном времени контакта

| № оп-та | Тем-пература °С | Время кон-такта в сек | % тексана в воздухе | Выход продуктов окисления в молях на моль исходного тексана | | | Выход кислот в весе-вых % на прореаги-рованный тексан | Содержание O ₂ в выходя-щих га-зах, % | Степень окисле-ния, % | Выход кис-лот от теоретиче-ского, % |
|---------|-----------------|-----------------------|---------------------|---|-----------------|-------|---|--|-----------------------|-------------------------------------|
| | | | | кис-лоты | CO ₂ | CO | | | | |
| 6 | 225 | 20,7 | 20,0 | 0,105 | 0,264 | 0,119 | 73,5 | 3,4 | 9,9 | 53,0 |
| 4 | 225 | 21,8 | 20,0 | 0,100 | 0,268 | 0,121 | 70,5 | 3,9 | 9,8 | 50,9 |
| 28 | 225 | 28,7 | 20,0 | 0,097 | 0,282 | 0,125 | 67,0 | 1,9 | 10,0 | 48,5 |
| 29 | 225 | 33,0 | 20,0 | 0,112 | 0,282 | 0,135 | 72,5 | 1,2 | 10,7 | 52,4 |
| 30 | 225 | 34,2 | 20,0 | 0,121 | 0,297 | 0,132 | 74,5 | 1,1 | 11,2 | 54,1 |
| 31 | 245 | 10,5 | 11,5 | 0,074 | 0,638 | 0,390 | 26,3 | 0,4 | 19,6 | 18,9 |
| 32 | 245 | 19,7 | 11,5 | 0,165 | 0,627 | 0,365 | 52,0 | 0,6 | 22,1 | 37,5 |
| 33 | 245 | 20,4 | 11,5 | 0,156 | 0,608 | 0,357 | 50,8 | 0,6 | 21,3 | 36,7 |
| 36 | 245 | 26,2 | 11,5 | 0,180 | 0,655 | 0,313 | 56,5 | 0,5 | 22,2 | 40,6 |
| 37 | 245 | 28,6 | 11,5 | 0,203 | 0,665 | 0,299 | 61,8 | 0,6 | 22,8 | 44,5 |



Фиг.1. Зависимость выхода продуктов окисления гексана от времени контакта при температуре 245°C (соотношение гексана и кислорода 1:0,76 - 1:0,88 моль/моль) и при температуре 265°C (соотношение гексана и кислорода 1:2,8 - 1:2,8 моль/моль).

I - температура 245°C, II - температура 265°C.

1 - кислоты в эквивалентах на моль исходного гексана, 2 - CO в молях на моль исходного гексана, 3 - CO₂ в молях исходного гексана

ным, но селективность процесса ниже. Интересно отметить, что селективность образования кислот при этой серии опытов при малом времени контакта низкая. Можно предполагать, что при малом времени контакта первые зоны катализатора нагреваются до более высокой температуры по сравнению со средней, регистрированной температурой опыта.

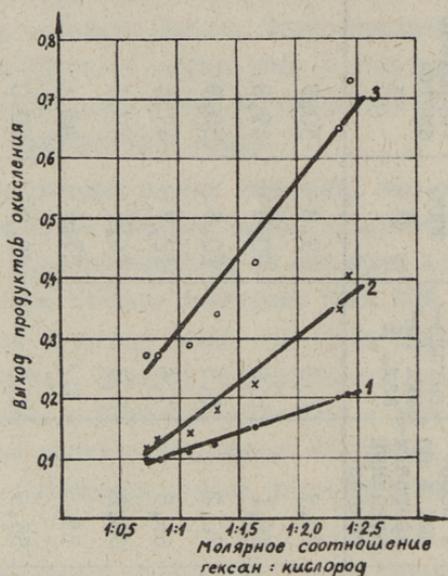
В наших предыдущих опытах выяснили, что оптимальной температурой окисления газовой смеси, содержащей 20% гексана в воздухе, при времени контакта 20 сек была 225–235°C. При этой температуре степень конверсии была 10%, селективность 50% и исходный кислород почти полностью использовался на процесс окисления. Поэтому представляло интерес выяснить основные параметры процесса окисления в вышеуказанных условиях при более высоком содержании кислорода в исходной газовой смеси. Результаты опытов изложены в табл. 3 и на фиг. 2.

Результаты опытов показывают, что с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси увеличивается количество образующихся при окислении кислот, CO и CO₂. Степень окисления увеличивается. Селективность процесса почти не уменьшается с уменьшением количества гексана в исходной смеси с 21,8 до 11,5% и составляет примерно 50 %.

При окислении гексана в газовой фазе над двуокисью ванадия в приемнике продуктов окисления собирается конденсат, состоящий из двух слоев: верхний слой – непрореагированный гексан, нижний – водный раствор кислот и водорастворимых карбонильных соединений. Газо-жидкостный хроматографический анализ кислотного-водяного слоя показывает, что главным продуктом неполного окисления гексана является уксусная кислота. Продукт содержит 9–12% пропионовой кислоты и 4–5% муравьиной кислоты. Среди других продуктов неполного окисления отмечены карбонильные соединения, количество которых зависит от температуры опыта и составляет 1,0–3,0%. Поскольку температура кипения карбонильных соединений ниже температур кипения карбоновых кислот, они могут быть отделены от кислот перегонкой и возвращены в цикл окисления.

Окисление тексана на двуокиси ванадия при температуре 225°, время контакта 20 сек. при разных соотношениях тексана и кислорода

| № опыта | % тексана в воздухе | Тексан : O ₂ моль : моль | Время контакта в сек. | Выход продуктов окисления в молях на моль исходного тексана | | Выход кислот в весовых % на прореагировавший тексан | Содержание O ₂ в выходящих газах, % | Степень окисления, % | Выход кислот от теоретического, % |
|---------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------|---|-------|---|--|----------------------|-----------------------------------|
| | | | | CO ₂ | CO | | | | |
| 4 | 21,8 | 1:0,75 | 21,8 | 0,100 | 0,268 | 0,121 | 0,9 | 9,8 | 50,9 |
| 45 | 20,0 | 1:0,84 | 20,3 | 0,099 | 0,264 | 0,135 | 2,0 | 10,0 | 49,8 |
| 46 | 16,2 | 1:1,08 | 22,1 | 0,110 | 0,292 | 0,137 | 5,5 | 10,8 | 50,9 |
| 47 | 14,1 | 1:1,27 | 21,7 | 0,120 | 0,340 | 0,180 | 7,5 | 12,7 | 47,4 |
| 48 | 11,5 | 1:1,62 | 20,4 | 0,158 | 0,423 | 0,223 | 5,3 | 16,1 | 49,3 |
| 49 | 8,25 | 1:2,33 | 20,5 | 0,202 | 0,656 | 0,352 | 3,2 | 23,6 | 43,0 |
| 50 | 8,13 | 1:2,37 | 20,2 | 0,207 | 0,730 | 0,409 | 1,5 | 25,9 | 40,0 |



Фиг.2. Зависимость выхода продуктов окисления гексана от молярного соотношения гексана и кислорода в исходной газовой смеси при температуре 225°C и времени контакта 20 сек. (Обозначения см. на фиг.1)

Выводы

1. Гексан окисляется кислородом воздуха в газовой фазе над двуокисью ванадия в карбоновые кислоты.

2. Оптимальной температурой окисления гексана при исходной газовой смеси, содержащей 20% гексана в воздухе, и времени контакта 20 сек является $225-235^{\circ}\text{C}$. При этом степень окисления гексана 10,0%, селективность процесса достигает 50%.

3. При окислении гексана в газовой фазе над двуокисью ванадия с увеличением времени контакта увеличивается выход кислот на исходный и прореагированный гексан, но уменьшает-ся производительность катализатора.

4. При окислении гексана в газовой фазе над двуокисью ванадия с увеличением времени контакта при исходных смесях, содержащих мало кислорода, увеличивается степень конверсии, селективность практически не изменяется. При увеличении времени контакта при исходных смесях, содержащих много кислорода, увеличивается селективность процесса, степень окисления мало изменяется.

5. При увеличении содержания кислорода в исходной газовой смеси увеличивается выход кислот на исходный гексан и степень окисления гексана.

6. Оптимальное соотношение гексана и кислорода в исходной смеси при окислении гексана в газовой фазе над двуокисью ванадия составляет $I : I,6 - I : I,7$.

Л и т е р а т у р а

1. Наоуки Todo, Toshi Sato, Minori Yanagi. Shokubai (Tokyo), 6, 1964, 390. Ca 62, 7555b.
2. M. Stervski. Monatsch, 23, 1902, 773.
3. Д.В. Мущенко, Г.Н. Гвоздовский, В.В. Семенова, Авт.свид. № I75496, 1965.
4. Д.В. Мущенко, Г.Н. Гвоздовский, Т.Ф. Игнатьева, М.И. Таммик. Химия и технология топлив и масел, IO, № 6, 1965, стр. IO.
5. Д.В. Мущенко, Г.Н. Гвоздовский, В.В. Семенова. Химия и технология топлив и масел, IO, №II, 1965, стр. I2.
6. Т.К. Нубарян. Нефтехимия, I, 1968, стр. 83.
7. М.Г. Булыгин, Э.А. Блумберг, Х.М. Эмануэль. Нефтехимия, 6, 1966, стр. 203.
8. Т.К. Нубарян. Нефтехимия, 8, 1968, стр. 65.
9. Э.Л. Тер-Газарян, А.А. Бефлин, Р.Е. Мачинская, Т.К. Нубарян, Ш.Е. Оганесян, И.С. Самусева. Нефтехимия, 3, № 6, 1963, стр. 886.
10. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Авт.свид. № I66670, 1964.

11. М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 1965, стр. 49.

12. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 1965, стр. 61.

13. М. Миккал, Х. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 236, 1966, стр. 51.

14. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды ТПИ, серия А, № 270, 1969, стр. 73.

H. Raudsepp, I. Einborn

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds

IV Investigation in Catalytic Vapor-phase
Oxidation of Hexane on VO_2 Catalyst

S u m m a r y

The catalytic vapor-phase air oxidation of n-hexane on VO_2 catalyst was studied in a reactor containing 20 cc. catalyst.

Data showing the effect of temperature and contact time on the conversion of hexane and the yield of carboxylic acids are presented. Results of experiments showed that the optimum temperature in oxidation of hexane was 225-235°C, when the selectivity 40% was obtained. The effect of hexane: air oxygen molar ratio on the conversion of hexane, selectivity and yields of oxidation products are presented.

The gas-chromatographic analyse of the liquid products of oxidation showed that the products formed were acetic acid (on the average 85% from the sum of carboxylic acids), propionic acid, formic acid and carbonyl compounds (1-3%) in addition to those resulting from complete oxidation.

УДК 542.943

Х.Т.Раудсепп, И.Р.Эйнборн

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение У

Исследование газофазного каталитического
окисления 2,2,4-триметилпентана на двуокиси
ванадия

Исследования процессов окисления предельных углеводородов кислородом воздуха на ванадиевых катализаторах [1 - 6] показали, что двуокись ванадия является селективным катализатором для окисления пропана, бутана, пентана и гексана в уксусную кислоту.

Целью настоящей работы было исследование окисления некоторых предельных углеводородов с разветвленной цепью на двуокиси ванадия. Модельным углеводородом для исследования нами был выбран изооктан - 2,2,4-триметилпентан. В настоящем сообщении мы приводим данные по газофазному окислению изооктана на двуокиси ванадия.

В литературе имеется мало данных по газофазному окислению предельных углеводородов с разветвленной цепью. Больше имеется данных по окислению изобутана. В патентной литературе имеются данные об окислении изобутана в присутствии бромистого водорода. При окислении изобутана на хромите бария при температурах 200-400° образуются продукты полного окисления [7]. При окислении изооктана на Cu , Fe ,

Mg-хромитах происходит также полное окисление углеводорода [8]. Окислением 3,3-диметилпентана при 400° над пятиокисью ванадия на асбесте и над медным катализатором получены продукты полного окисления и следы альдегидов [8].

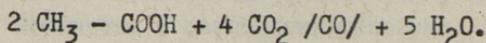
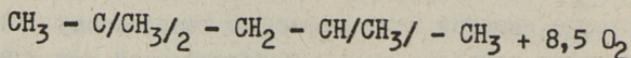
Лучшие результаты получены при окислении углеводородов с разветвленной цепью в жидкой фазе. При окислении изобутана под давлением в жидкой фазе в растворителях в присутствии ацетата кобальта получены третичный бутиловый спирт, метанол, ацетон, уксусная кислота, муравьиная кислота, изобутен, вода, CO и CO₂ [9]. При окислении изобутана в уксусной кислоте в присутствии ацетата марганца получены метилацетат, ацетон, уксусная кислота, муравьиная кислота, CO₂ и CO [10]. Дана технологическая схема для непрерывного производства ацетона, бутанола и метанола жидкофазным окислением изобутана [11].

Обсуждение результатов опытов

Опыты окисления изооктана были проведены на установке, схема которой приведена в нашей прежней работе [4]. Методика исследования дана в наших работах [4-6].

Катализатором использовали гранулированную (1-2 мм) двуокись ванадия, полученный восстановлением пятиокси ванадия при 400°С в токе пропана. Опыты начали с катализатором, содержащим 99% двуокиси и 1% пятиокси ванадия. Через 8 часов работы катализатор формировался и активность его в дальнейшем практически не изменялась.

Степень окисления изооктана вычислялась по балансу углевода, а выход кислот от теоретически возможного, принимая за основу реакцию:



Для выяснения влияния температуры при окислении изооктана была проведена первая серия опытов при разных температурах с 225 до 285°. Результаты опытов приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Результаты газофазного окисления изооктана над двуокисью
ванадия при разных температурах,
Исходная смесь - 20% изооктана в воздухе

| № опы-та | Тем-пе-ра-тура °C | Время кон-так-та в сек | Выход продуктов окисления | | | | | CO ₂ в мо-лях на моль исходно-го изо-октана | CO в мо-лях на моль ис-ходного изоокта-на | O ₂ в выхо-дящих газах % | Степень окис-ления, % | Выход кислот от теорети-ческого % |
|----------|----------------------|---------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------|--|-------|--|---|--|--------------------------|--------------------------------------|
| | | | Кислоты | | Г на литр катали-затора в час | CO ₂ в мо-лях на моль исходно-го изо-октана | | | | | | |
| | | | в экв. на моль исход-ного изоок-тана | в несо-вых % на проеа-гировав-ший изо-октан | | | | | | | | |
| 2 | 225 | 20,8 | 0,041 | 48,5 | 3,8 | 0,214 | 0,055 | 7,3 | 4,4 | 46,7 | | |
| 5 | 245 | 20,3 | 0,063 | 50,8 | 5,9 | 0,268 | 0,122 | 3,2 | 6,5 | 48,8 | | |
| 8 | 265 | 21,7 | 0,056 | 39,2 | 5,2 | 0,314 | 0,172 | 0,4 | 7,5 | 37,4 | | |
| II | 285 | 21,3 | 0,023 | 16,8 | 2,1 | 0,337 | 0,191 | 0,4 | 7,2 | 16,0 | | |

Результаты опытов показывают, что оптимальной температурой окисления изооктана при содержании 20% изооктана в исходной парогазовой смеси и при времени контакта 20 сек является 245° . При этой температуре образуется 0,063 эквивалента кислот на 1 моль исходного изооктана, степень окисления составляет 6,5% на использованный изооктан. Производительность катализатора при оптимальной температуре составляет 5,9 г кислот на 1 литр катализатора в час. Но при этом из исходного кислорода остается неиспользованным примерно 15% и концентрация кислорода в выходящих из реактора газах составляет 3,2%. Можно предположить, что использование кислорода увеличивается с увеличением времени контакта.

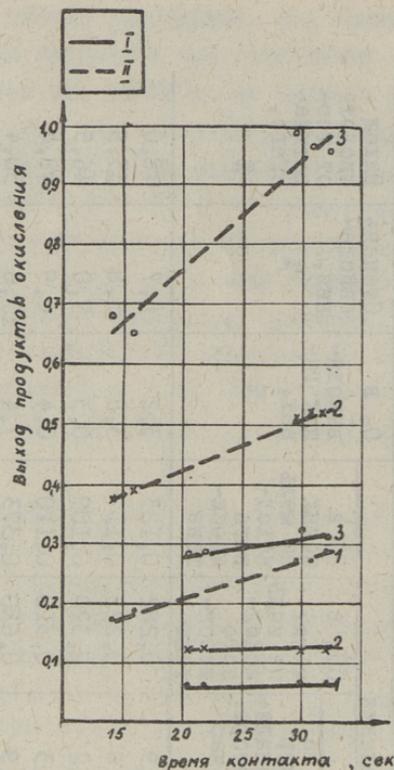
Так как для окисления 1 моля изооктана потребуется кислорода примерно в 3 раза больше по сравнению с окислением 1 моля пропана, проведены опыты исследования влияния времени контакта на выходы продуктов окисления при температуре 245° при исходной парогазовой смеси при молярном соотношении изооктана и кислорода 1:0,76 - 1:0,85 и 1: 2,58-1:2,84. Результаты опытов изложены в табл.2 и фиг.1.

Результаты опытов показывают, что при окислении изооктана над двуокисью ванадия при исходной газовой смеси при молярном соотношении изооктана и кислорода 1:0,76 - 1:0,85 (20% изооктана в воздухе) выход кислот мало зависит от времени контакта. Иначе протекает реакция окисления при молярном соотношении изооктана и кислорода 1:2,58 -1:2,84 (7-7,5% изооктана в воздухе). В этих условиях с увеличением времени контакта с 14,2 до 31,8 сек увеличивается выход кислот в пересчете на исходный изооктан с 0,177 до 0,287 эквивалента на моль, то есть 62%. Увеличивается степень окисления изооктана, но селективность практически не изменяется.

Для выяснения влияния количества кислорода в исходной газовой смеси при окислении изооктана были проведены опыты при температуре окисления 245° и времени контакта 30 секунд, при температуре 265° и времени контакта 15 секунд и при температуре 280° и времени контакта 10 секунд уве-

Результаты каталитического окисления изооктана над двуокисью ванадия при разном времени контакта при температуре 245°.

| № опыта | Изооктан: кислород моль/моль | Время контакта в сек | Выход продуктов окисления | | | | | | O ₂ в выходящих газах, % | Степень окисления, % | Выход кислот от теоретического, % |
|---------|------------------------------|----------------------|---------------------------|---|-------------------|------------------------------|---|------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| | | | К и с л о т ы | | | г на литр катализатора в час | CO ₂ в молях на моль изооктана | CO в молях на моль изооктана | | | |
| | | | в экв. на моль изооктана | в выход. % на про- реактив. вавший изооктан | на моль изооктана | | | | | | |
| 3 | I:0,84 | 20,6 | 0,064 | 49,8 | 5,9 | 0,282 | 0,123 | 3,2 | 6,7 | 48,0 | |
| 4 | I:0,79 | 22,1 | 0,062 | 55,7 | 5,6 | 0,222 | 0,117 | 3,5 | 5,8 | 53,5 | |
| 14 | I:0,85 | 30,0 | 0,065 | 48,2 | 4,2 | 0,320 | 0,109 | 0,3 | 7,0 | 46,5 | |
| 16 | I:0,76 | 32,4 | 0,067 | 50,2 | 4,3 | 0,310 | 0,110 | 0,4 | 6,9 | 48,4 | |
| 17 | I:2,64 | 14,2 | 0,177 | 52,1 | 7,9 | 0,680 | 0,373 | 7,4 | 17,6 | 50,4 | |
| 18 | I:2,61 | 15,8 | 0,182 | 53,6 | 8,2 | 0,650 | 0,392 | 5,3 | 17,6 | 51,8 | |
| 19 | I:2,84 | 29,6 | 0,276 | 55,5 | 6,2 | 0,996 | 0,510 | 1,3 | 25,7 | 53,7 | |
| 20 | I:2,75 | 30,6 | 0,275 | 56,0 | 6,2 | 0,965 | 0,517 | 1,1 | 25,4 | 54,1 | |
| 21 | I:2,58 | 31,8 | 0,287 | 58,0 | 6,5 | 0,962 | 0,518 | 0,5 | 25,7 | 55,9 | |



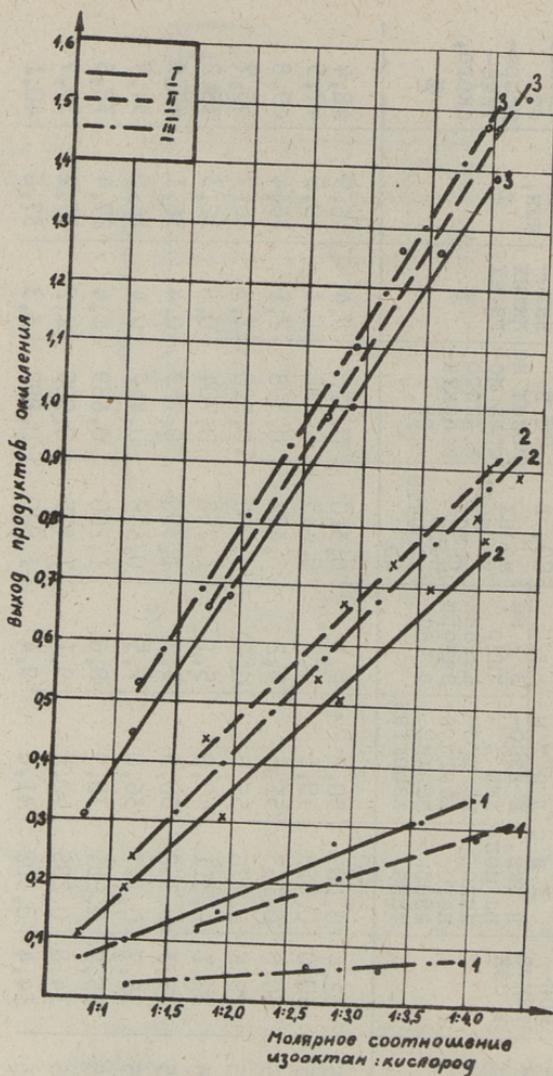
Фиг.1. Зависимость выхода продуктов окисления изеооктана от времени контакта при температуре 245°C.

I - молярное соотношение изеооктана и кислорода 1:0,76 - 1:0,85; II - молярное соотношение изеооктана и кислорода 1:2,58 - 1:2,84.

1 - кислоты в эквивалентах на моль исходного изеооктана, 2 - CO в молях на моль исходного изеооктана, 3 - CO₂ в молях на моль исходного изеооктана.

Результаты каталитического окисления изооктана над двуокисью ванадия при разных соотношениях изооктана и кислорода в исходной газовой смеси

| № опыта | % изооктана в воздухе | Изооктан:кислород моль/моль | Температура °С | Время кон-такта в сек | Выход продуктов окисления | | | | СО в молях на моль исходного изооктана | СО ₂ в молях на моль изооктана | СО в молях на моль изооктана | О ₂ в выходящих газах, % | Степень окисления, % | Выход кислот от теоретического, % |
|---------|-----------------------|-----------------------------|----------------|-----------------------|---------------------------|--------|--|--------------------------------|--|---|------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| | | | | | Кислоты | В экв. | В выходных молях на моль исходного изооктана | В г на литр катализатора в час | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | 21,5 | 1:0,76 | 245 | 32,4 | 0,067 | 50,2 | 4,3 | 0,310 | 0,110 | 0,4 | 6,9 | 48,4 | | |
| 22 | 15,3 | 1:1,16 | 245 | 30,0 | 0,099 | 49,1 | 4,9 | 0,445 | 0,192 | 1,1 | 10,5 | 47,5 | | |
| 24 | 10,05 | 1:1,89 | 245 | 30,0 | 0,163 | 51,5 | 5,2 | 0,677 | 0,308 | 2,1 | 16,4 | 49,8 | | |
| 19 | 6,88 | 1:2,84 | 245 | 29,6 | 0,276 | 55,5 | 6,2 | 0,996 | 0,510 | 1,3 | 25,7 | 53,7 | | |
| 26 | 5,5 | 1:3,6 | 245 | 32,1 | 0,311 | 49,9 | 5,1 | 1,258 | 0,704 | 0,8 | 32,3 | 48,2 | | |
| 27 | 4,98 | 1:4,02 | 245 | 29,3 | 0,352 | 50,5 | 5,7 | 1,390 | 0,789 | 0,4 | 36,1 | 48,9 | | |
| 30 | 10,5 | 1:1,78 | 265 | 15,7 | 0,117 | 36,0 | 7,5 | 0,666 | 0,447 | 0,4 | 16,9 | 34,7 | | |
| 31 | 6,75 | 1:2,9 | 265 | 15,9 | 0,211 | 39,9 | 8,6 | 1,100 | 0,669 | 0,4 | 27,4 | 38,5 | | |
| 33 | 4,9 | 1:4,06 | 265 | 14,8 | 0,285 | 40,1 | 9,1 | 1,475 | 0,905 | 2,2 | 37,2 | 39,7 | | |
| 34 | 4,7 | 1:4,29 | 265 | 14,4 | 0,302 | 41,6 | 9,4 | 1,520 | 0,887 | 3,3 | 37,6 | 40,1 | | |



Фиг. 2. Зависимость выхода продуктов окисления изооктана от молярного соотношения изооктана и кислорода в исходной газовой смеси. I — температура 245°С, время контакта 30 сек, II — температура 265°С, время контакта 15 сек, III — температура 280°С, время контакта 10 сек. (Обозначения см. на фиг. 1)

личивая содержание кислорода в исходной газовой смеси. Результаты опытов изложены в табл. 3 и на фиг. 2.

Первая серия опытов была проведена при температуре 245° и времени контакта 29,3–32,4 сек со смесью изооктана и воздуха при соотношении изооктана и кислорода I : 0,76 – I : 4,02. Результаты опытов показывают, что с увеличением количества кислорода в исходной смеси количество прореагированного изооктана увеличивается в 5 раз и достигает 36,1%. Селективность процесса практически не изменяется и составляет примерно 49%. Количество образовавшихся кислот увеличивается до 0,352 эквивалента на моль исходного изооктана, а производительность катализатора до 5,7 г кислоты на литр катализатора в час.

При окислении изооктана при температуре 265° и времени контакта 14,4–15,9 сек с увеличением количества O_2 в исходной смеси наблюдается также увеличение степени окисления и выхода кислот. Но результаты опытов окисления показывают, что при низких концентрациях изооктана в исходной газовой смеси (опыт № 34) нужно увеличивать время контакта, поскольку выходящий из реактора газ содержит приблизительно 3% кислорода.

Сравнивая результаты опытов № 27 и № 33, при которых использовалась исходная газовая смесь с соотношением изооктана и кислорода I : 4,02 и I : 4,06, выяснилось, что степень окисления изооктана при температуре 245° и времени контакта 29,3 сек и при температуре 265° и времени контакта 14,8 сек почти одинаковые – 36,1 и 37,2%. Но селективность процесса при температуре 245° и времени контакта 29,3 сек больше на 23%. Так как при температуре 265° опыты проведены при меньшем времени контакта, то производительность катализатора больше и достигает 9,4 г кислоты на литр катализатора в час.

Результаты опытов показывают, что при окислении изооктана при температуре 280° при всех соотношениях изооктана и кислорода селективность процесса окисления низкая. Преобладают процессы полного окисления изооктана.

Газо-жидкостный хроматографический анализ жидких продуктов окисления показал, что главным продуктом неполного окисления изооктана на двуокиси ванадия является уксусная кислота. Кроме уксусной кислоты продукты окисления содержат муравьиную кислоту и кислоту, выкипающую выше уксусной кислоты (по всей вероятности изомасляную кислоту), ацетон, ацетальдегид и формальдегид. Количество уксусной кислоты составляет примерно 90-95% от общего содержания кислот.

В ы в о д ы

1. Главным продуктом неполного окисления изооктана в газовой фазе на двуокиси ванадия является уксусная кислота.

2. Оптимальной температурой окисления является 245°.

3. Количество окисляемого изооктана увеличивается примерно пропорционально с увеличением содержания кислорода в исходной реакционной смеси.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, 228, 1965, стр. 61.

2. М.Д. Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228, 1965, стр. 49.

3. М. Миккал, Х. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 236, 1966, стр. 51.

4. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. Труды ТПИ, серия А, 270, 1969, стр. 73.

5. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. См. наст. сборник. стр. 3.

6. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. См. наст. сборник, стр. 11.

7. J. Б со н о м у, D.Т. М е л о о н, R. L. О с т р о з у н я к i. J. of Catalysis, 4, 1965, 446.

8. Д.Я. Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. Изд. "Химия", Ленинград, 1967, стр. I4, II, I2.

9. Shunichi Tatsumi, Kunio Shimomura. Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 1959, 1674. CA 57, 8409c.

10. Ю.И. Козорезов, Х.М. Каманин, К.А. Корнев. Нефтехим. АН Укр.ССР. Инст. хим. высокомолекулярных соединений, 1964, стр. 81.

11. В.Л. Акмоновский, А.Д. Шейко. Хим. перекисных соединений. АН СССР, Инст. общ.неорг.хим., 1963, стр. 309.

H. Raudsepp, I. Einborn

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction of Hydrocarbons and Oxygen Compounds

V Investigation in Vapor-phase Catalytic Oxidation of 2,2,4-trimethylpentane on VO₂

S u m m a r y

The catalytic vapor-phase air oxidation of 2,2,4-trimethylpentane on VO₂ catalyst was studied. The experiments were carried out in a reactor containing 20 cc. VO₂ catalyst. The amount of total carboxylic acids in condensed products of oxidation was determined by titration with 0.1 n KOH and the constitution of condensates was analysed by using gas-chromatography method.

Various 2,2,4-trimethylpentane - air mixtures were passed through the reactor at contact times 10 to 30 sec over a temperature range 225 to 285°C. Data showing the effects of temperature, contact time and 2,2,4-trimethylpentane : air oxygen molar ratio on the conversion, selectivity and yields of oxydation products are presented.

УДК 542.943

Х.Т.Раудсепп, М.Д.Миккал,
Л.Х.Раудсепп-Оли

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение У1

Исследование катализаторов окисления угле-
водородов в газовой фазе

В наших предыдущих работах выяснено, что двуокись ванадия является селективным катализатором при окислении низших алканов (пропана, бутана, пентана) в уксусную кислоту [1,2,3]. Недостатком этого катализатора является низкая производительность и высокая стоимость самого катализатора.

В литературе имеется много данных об увеличении активности и селективности катализатора введением в него разных добавок, окисей и солей разных элементов. При планировании наших исследований по усовершенствованию катализатора окисления мы исходили в основном из опубликованных данных, относящихся главным образом к смешанным катализаторам, содержащим V_2O_5 и рекомендованным авторами для окисления ненасыщенных и ароматических углеводородов. Так, например, по литературным данным введением MoO_3 в катализатор из пентоксида ванадия сильно увеличивается выход акролеина при окислении пропена [4,5] и выход малеинового ангидрида при

окисления бензола [6,7,8]. K_2SO_4 часто является активирующей примесью в ванадиевых катализаторах [9,10,11].

При окислении пропилена исследовано влияние добавки P_2O_5 к окисям меди, ванадия, молибдена и вольфрама и показано, что при этом изменяются и степень конверсии, избирательность и даже направление реакции. Такое сильное влияние связано с образованием новых соединений типа фосфатов и гетерополикислот [11, 12, 13].

Кроме вышеуказанных примесей в литературе часто описывается положительное влияние на каталитические свойства пятиокси ванадия следующих добавок: Al_2O_3 [14,15], Cr_2O_3 [14, 16], WO_3 [17,18], Bi_2O_3 [11,17], B_2O_3 [17,18], TiO_2 [16 18], Fe_2O_3 [18].

Целью настоящей работы было исследование влияния некоторых добавок на каталитические свойства двуокси ванадия в процессе окисления алканов. Изучено влияние следующих добавок: Al_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , K_2SO_4 к двуокси ванадия и каталитические свойства фосфата, молибдата и гидроокси ванадила.

Аппаратура и методика опытов

При изучении возможности применения смешанных ванадиевых катализаторов при окислении низших предельных углеводородов опыты были проведены с техническим пропаном (содержание пропана 93-95%). Оптимальные условия для получения уксусной кислоты окислением пропана на плавленной двуокси ванадия выработаны в нашей предыдущей работе [19].

Смешанные ванадиевые катализаторы готовили со следующими примесями: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , MnO_2 , K_2SO_4 . Содержание примеси в катализаторе было 10, 25 и 50 молярных процентов. Для приготовления катализаторов применяли V_2O_5 , Al_2O_3 , $MnO_2 \cdot (H_2O)_x$, Fe_2O_3 марки "ч" и $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2 MoO_4$ марки "ч.д.а."

V_2O_5 с примесью прокаливали при температуре 700–750°C в течение 30 мин. При этом примесь смешивается со сплавленной пятиокисью ванадия. Полученные сплавленные катализаторы выливали на керамическую пластинку, гранулировали и для опытов отбиралась фракция 1 ÷ 2 мм. Катализаторы восстанавливались в токе пропана при температуре 380–400° в течение 6–8 часов. Степень восстановления катализатора определялась титрованием 0,1 норм. раствором $KMnO_4$. Катализаторы в среднем содержали 90% VO_2 от общего количества окисей ванадия. Свежие катализаторы формировались в условиях окисления в течение 6 часов.

Катализаторы из солей ванадила получили следующими способами:

Молибдат ванадила. Для осаждения молибдата ванадила к раствору щавелевокислого ванадила ("ч") и молибдата аммония ("ч.д.а.") добавляли раствор NH_4OH .

Фосфат ванадила. Двуокись ванадия растворяли при нагревании в 85%-ной H_3PO_4 ("ч"). Для осаждения фосфата ванадила полученный раствор профильтровали и разбавили водой.

Гидроокись ванадила. Двуокись ванадия растворяли в горячей конц. HCl . Добавлением раствора гидроокиси аммония осаждали гидроокись ванадила.

Полученные осадки отфильтровывали, промывали и высушивали при 160–180°C в токе пропана. Все опыты проведены с использованием катализатора с размером зерен 1 ÷ 2 мм.

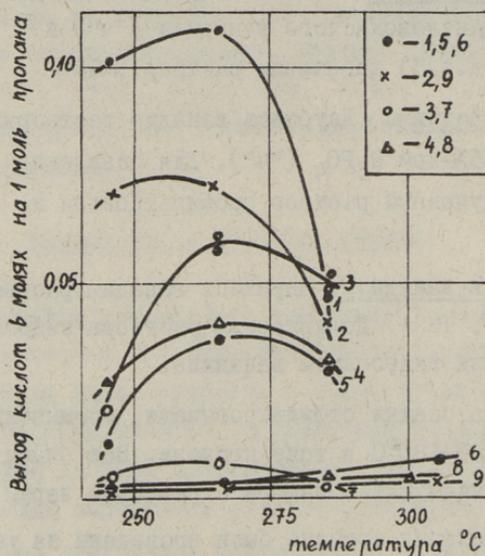
Опыты окисления пропана были проведены на установке, схема которой приведена в предыдущих работах [2, 19]. Реактором служила кварцевая трубка ($d = 18$ мм), куда засыпалось 10 мл катализатора. Пропановоздушная смесь подавалась в реактор из градуированного газометра. Для регулирования скорости исходная смесь проходила через калиброванный капилляр, диаметр и длина которого были выбраны в соответствии с контактным временем 20 сек (тоже

30 сек). Выходящие из реактора газы проходили наполненный водой (20 мл) абсорбер и собирались в газометрах емкостью 4 литра. Продолжительность опыта составляла 1 час. Образующиеся кислоты, улавливаемые в абсорберах определялись титрованием 0,1 норм. раствором NaOH . В выходящих газах определялось содержание CO_2 , CO и O_2 .

Результаты опытов окисления пропана на смешанных ванадиевых катализаторах

Условия проведения опытов были выбраны на основании наших прежних опытов окисления пропана на катализаторе из VO_2 .

Все катализаторы испытывались при температурах 245° , 265° , 285°C (некоторые и при 305°C) при времени контакта 20 сек. Исходная смесь состояла из 20% пропана и 80% воздуха.



Фиг. 1. Зависимость выхода кислот при окислении пропана на разных катализаторах от температуры реакции. Время контакта 20 сек. Состав исходного газа: 20% пропана, 80% воздуха.
 1 - VO_2 , 2 - 75% VO_2 + 25% Fe_2O_3 , 3 - 75% VO_2 + 25% Al_2O_3 , 4 - 75% VO_2 + 25% MnO_2 , 5 - 70% VO_2 + 30% MoO_3 ,
 6 - 75% VO_2 + 25% K_2SO_4 , 7 - гидроокись ванадила, 8 - молибдат ванадила, 9 - фосфат ванадила.

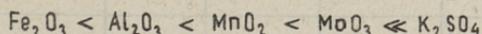
Влияние температуры на выход кислот при окислении пропана на различных смешанных катализаторах, содержащих окиси ванадия, представлено на фиг. 1.

При добавлении окисей железа, алюминия, марганца и молибдена к двуокиси ванадия в количестве 25 мол. % оптимальная температура для окисления пропана была около 265°C. При более высоких температурах выход кислот уменьшается за счет дальнейшего окисления уксусной кислоты до CO и CO₂.

Но все испытанные добавки уменьшили выход уксусной кислоты по сравнению с выходом уксусной кислоты при окислении пропана на двуокиси ванадия.

На солях ванадила и на смешанном катализаторе 0,75 молей VO₂ + 0,25 молей K₂SO₄ выход уксусной кислоты очень низкий. На этих катализаторах уже при температуре 265°C, при степени конверсии 2-3% исходного пропана селективность была низкая - 10-20% и подробное исследование этих катализаторов не представляло практического интереса.

Данные об окислении пропана на исследованных смешанных катализаторах при оптимальной температуре (265°C) представлены в табл. I. Эти результаты показывают, что испытанные добавки вызвали понижение степени окисления пропана и избирательность процесса. По влиянию добавок на выход уксусной кислоты эти добавки можно расположить в следующий ряд:



Только Fe₂O₃ и Al₂O₃ сравнительно мало влияют на процесс окисления пропана, и при степени окисления 17-19% выход уксусной кислоты составляет 35-38% от окисленного пропана. Такие результаты можно считать удовлетворительными при окислении насыщенных углеводородов.

На фиг. 2 представлено влияние концентрации добавки на степень окисления пропана и на выход уксусной кислоты. Кривые на фиг. 2 показывают, что при увеличении содержания добавки в катализаторе выход уксусной кислоты понижается. При этом выяснено, что использование окисей алюминия и же-

Т а б л и ц а I

Окисление пропана на смешанных ванадиевых катализаторах

Содержание примеси, 25 мол.%

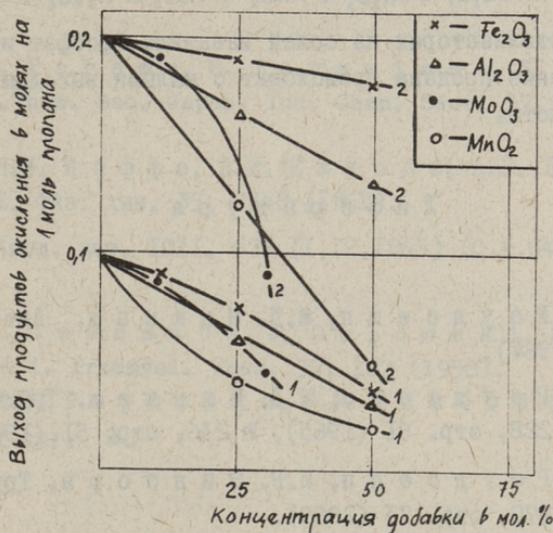
Температура опыта 265°C, время контакта 20 сек.

Состав исходного газа: 20% пропана, 80% воздуха

| Примесь | Выход продуктов окисления в молях на I моль исходного пропана | | | Содержание O ₂ в выходящих газах, % | Степень окисления, % | Селективность, % |
|--------------------------------|---|-------|-----------------|--|----------------------|------------------|
| | кислоты | CO | CO ₂ | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,071 | 0,246 | 0,106 | 2,5 | 18,7 | 38 |
| Al ₂ O ₃ | 0,059 | 0,268 | 0,119 | 5,2 | 16,8 | 35 |
| MoO ₃ * | 0,038 | 0,148 | 0,040 | 11,2 | 8,8 | 43 |
| MnO ₂ | 0,039 | 0,200 | 0,108 | 7,0 | 13,0 | 30 |
| K ₂ SO ₄ | 0,004 | 0,038 | 0,020 | 14,0 | 2,2 | 18 |
| молибдат ванадила | 0,0031 | 0,046 | 0,024 | 14,5 | 2,6 | 12 |
| фосфат ванадила | 0,0016 | 0,026 | 0,014 | 16,0 | 1,4 | 11 |
| гидроокись ванадила | 0,007 | 0,194 | 0,160 | 6,2 | 12,2 | 6,2 |
| VO ₂ без примеси | 0,099 | 0,265 | 0,150 | 2,25 | 20,5 | 48,4 |

* Содержание MoO₃ было 30 мол.%

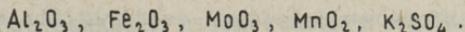
леза в качестве носителя в катализаторах из VO_2 является нецелесообразным.



Фиг. 2. Зависимость выхода кислот и степени окисления пропана на катализаторах от концентрации добавок в катализаторе. Время контакта 20 сек. Температура реакции 265°C .
 1 - выход кислот в экв. на 1 моль пропана.
 2 - степень окисления в молях на 1 моль пропана

Выводы

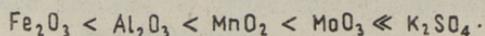
1. Приготовлены смешанные катализаторы, содержащие двуокись ванадия со следующими добавками:



2. Оптимальная температура для окисления пропана на этих смешанных катализаторах была как и на VO_2 около 265°C .

3. Все вышеуказанные добавки к катализатору понижают степень окисления пропана и избирательность по уксусной кислоте по сравнению с катализатором из двуокиси ванадия.

4. По влиянию на выход уксусной кислоты эти добавки к катализатору можно расположить в следующий ряд:



5. На катализаторах из солей ванадила (фосфат и молибдат) окисление пропана происходит с малыми выходами уксусной кислоты.

Л и т е р а т у р а

I. X. T. P a y d c e n n, M. D. M i k k a l. Авт.свидет. № I66670 (1964).

2. X. T. P a y d c e n n, M. D. M i k k a l. Труды ТПИ, серия А, № 228, стр. 6I (1965), № 236, стр. 5I (1966).

3. X. T. P a y d c e n n, И. Р. Э й н б о р н. Труды ТПИ, серия А, № 270, стр. 73 (1969).

4. Л. Н. К у ц е в а, Л. Я. М а р г о л и с. Ж. общ.хим. 32, I02 (196I).

5. R. M ü n c h, E. P i r s o n. J. Catal. 3, 406 (1964).

6. И. И. И о ф ф е, А. Г. Л ю б а р с к и й. Кинетика и катализ. 3, 26I (1962).

7. Л. Я. М а р г о л и с, И. И. И о ф ф е. Кинетика и катализ. 5, 86I (1964).

8. J. D. B u t l e r, B. G. W e s t o n. J. Catal. 2, 8 (1963).

9. Т. И к а в а, M. M a t s u m o t o, N. N a g a s a k o, Kagaku Kagaki 23, 291 (1959) (РЖХим. 1960, 34I03).

10. Л. Г. М а й д а н о в с к а я, Л. Н. К у р и н а. Научные основы подбора и производства катализаторов, стр. 2II (1964).

II. Л. Я. М а р г о л и с. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. Стр. 223-280 (1967).

12. Ю. Д. К е р н о с, Б. Л. М о л д а в с к и й. ЖПХ, 33, 2593 (1960); Нефтехимия, 2, 3I9 (1962).

13. В.Я. Вольфсон, Л.Н. Ганюк. Кинетика и катализ. 6, 306 (1965).
14. A. Burdese. Ann. chim. (Rome). 48, 510 (1958).
15. К. Тагама, С. Тераниси, К. Наттори. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 57, 490 (1954).
16. И.И. Иоффе, Э.И. Ежкова, А.Г. Любарский. Ж. физ. хим. 35, 2348 (1961).
17. Англ. пат. 1011, 678 (I, I2. 1965) (С.А. 64, 6573^a, 1966).
18. Т. Сзагнота, Ј. Орловски, К. Крзешиски. Przemysl. Chem. 37, 167 (1958).
19. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйнборн. См. наст. сборник, стр. 3.

M. Mikkal, H. Raudsepp, L. Raudsepp-Olm

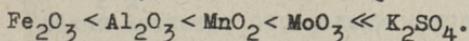
Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds

VI Investigation of Hydrocarbon Vapor-phase
Oxidation Catalysts

S u m m a r y

The influence of temperature and concentration of the additivities on the oxidation process of propane on VO_2 compound catalysts is investigated.

All the additivities studied lowered the degree of oxidation of propane and the selectivity of the catalyst with respect to the formation of acetic acid according to VO_2 . The substances added influenced the yield of acetic acid increasing in the following order:



УДК 542.943

Х.Т.Раудсепп, Х.М.Уйбопу

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
Сообщение УП

Исследование каталитического окисления
пропанола кислородом воздуха в газовой
фазе на катализаторе двуокиси ванадия

В предыдущей работе [1] приведены данные по изучению процесса каталитического окисления пропионовой и уксусной кислот кислородом воздуха в газовой фазе. С целью выяснения механизма образования карбоновых кислот в ходе каталитического окисления спиртов проведены опыты окисления 1-пропанола, 2-пропанола и этанола. В этом сообщении приведены результаты опытов окисления 1-пропанола на двуокиси ванадия.

Каталитическое действие окислов ванадия при реакции окисления замечено при изучении действия окислов разных металлов на этанол [2]. Исследованы каталитические свойства окислов переходных металлов IV периода в реакции окисления метанола в формальдегид [3]. Майдановской и Куриной изучено окисление метанола на ванадиевых катализаторах с добавками K_2SO_4 [4,5,6].

Кинетика газофазного каталитического окисления метанола на V_2O_5 изучена группой исследователей [7]. Скорость окисления метанола определили исходя из механизма процесса окисления, предложенного Марсом и ван Кревеленом для окисления бензола и нафталина на V_2O_5 :

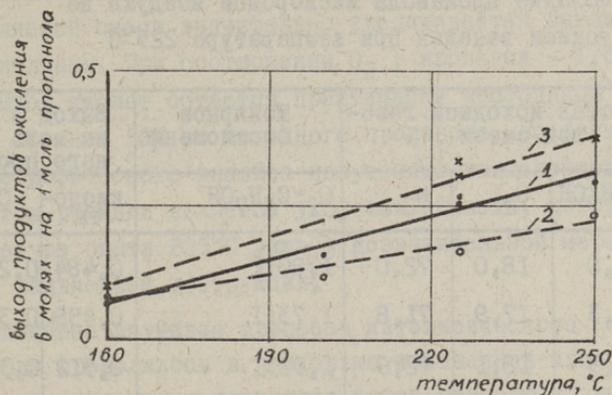
Реагент + /Катализатор/ окисл. = Продукт + /Катализатор/ ред.
/Катализатор/ ред. + O₂ = /Катализатор/ окисл.

В работах Врбаски и Матьюса изучено окисление о-метилбензилового спирта и о-толуальдегида на катализаторе V₂O₅ [9, 10, 11]. Они и ряд других исследователей [12, 13, 14] пришли к выводу, что каждый ванадиевый катализатор, состав которого колеблется между V₂O_{4,34} и V₂O₅, является чрезвычайно активным катализатором в процессах окисления. Все авторы единодушны и в том, что пока еще не выяснен механизм действия окислов ванадия в ходе реакции окисления. Восстановление V₂O₅ разными спиртами изучено Тарама и Теракиши [15]. Найдена корреляция между скоростью восстановления катализатора и скоростью диффузии ионов кислорода над катализатором.

Экспериментальная часть

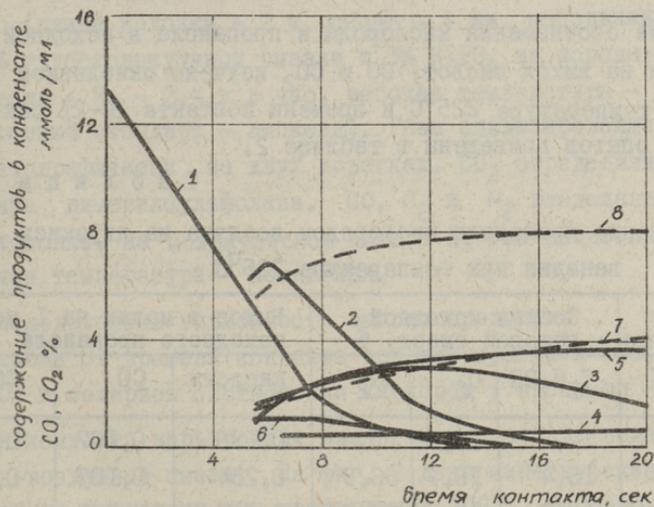
Опыты окисления пропанола проведены в аппаратуре, схема которой дана в работе [16]. Ход проведения опытов и методы анализа продуктов окисления даны в работе [1]. Пропанол окисляли в интервале температур 160 - 250°C. На фиг. 1 дана зависимость выхода кислот, CO и CO₂ от температуры реакции при молярном соотношении кислорода и пропанола - 1:1. Содержание пропанола в исходной газовой смеси - 16,6%. Время контакта - 25 сек. Результаты опытов показывают, что выход кислот на исходный пропанол увеличивается с повышением температуры реакции. Опыты, проведенные при температуре 225°C, соотношении O₂: пропанол - 1,8 : 1 до 2,0 : 1 и при времени контакта 20 - 34 сек, показывает, что выходы кислот, CO и CO₂, в среднем, в два раза выше, чем при окислении пропанола при молярном соотношении O₂: пропанол - 1 : 1 при той же температуре. Результаты этой серии опытов приведены в таблице 1.

Данные приведенные в таблице 1, показывают, что с продлением времени контакта степень превращения пропанола увеличивается. Об этом свидетельствует рост выходов кислот и окислов углерода на исходный пропанол.



Фиг. 1. Зависимость выходов продуктов окисления пропанола от температуры реакции. Молярное соотношение O_2 : пропанол - 1 : 1.

1 - общее содержание кислот, 2 - CO, 3 - CO_2



Фиг. 2. Окисление пропанола на катализаторе двуокиси ванадия при температуре $200^\circ C$. Молярное соотношение

O_2 : пропанол - 1,4 : 1.

1 - пропанол, 2 - пропионовый альдегид, 3 - ацетальдегид, 4 - пропионовая кислота, 5 - уксусная кислота, 6 - муравьиная кислота, 7 - CO, 8 - CO_2

Т а б л и ц а I

Окисление пропанола кислородом воздуха на
двуокиси ванадия при температуре 225°C

| Время кон- такта сек | Состав исходной газовой смеси, % | | | Молярное соотношение $O_2:C_3H_7OH$ | Выход в молях на моль исходного пропанола | | |
|----------------------------|----------------------------------|-------|-------|--|---|-------|--------|
| | C_3H_7OH | O_2 | N_2 | | кислоты | CO | CO_2 |
| 20,4 | 10,0 | 18,0 | 72,0 | 1,80:1 | 0,484 | 0,286 | 0,539 |
| 20,4 | 10,3 | 17,9 | 71,8 | 1,73:1 | 0,459 | 0,335 | 0,477 |
| 20,8 | 9,3 | 18,1 | 72,6 | 1,95:1 | 0,512 | 0,315 | 0,572 |
| 20,8 | 9,9 | 18,0 | 72,1 | 1,82:1 | 0,485 | 0,337 | 0,618 |
| 23,8 | 8,9 | 18,2 | 72,9 | 2,04:1 | 0,576 | 0,345 | 0,638 |
| 25,8 | 10,2 | 18,0 | 71,8 | 1,76:1 | 0,521 | 0,468 | 0,560 |
| 30,5 | 9,0 | 18,1 | 72,9 | 2,01:1 | 0,596 | 0,332 | 0,600 |
| 34,1 | 9,0 | 18,2 | 72,8 | 2,02:1 | 0,606 | 0,467 | 0,597 |

Влияние соотношения кислорода и пропанола в исходной газовой смеси на выход кислот, CO и CO_2 изучено окислением пропанола при температуре 225°C и времени контакта 20–21 сек. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Окисление пропанола кислородом воздуха на двуокиси
ванадия при температуре 225°C

| Молярное соотношение $O_2:C_3H_7OH$ | Состав исходной газовой смеси, % | | | Выход в молях на 1 моль исходного пропанола | | |
|--|----------------------------------|-------|-------|---|-------|--------|
| | C_3H_7OH | O_2 | N_2 | кислоты | CO | CO_2 |
| 0,94:1 | 17,8 | 16,8 | 65,4 | 0,198 | 0,107 | 0,304 |
| 1,02:1 | 16,4 | 16,7 | 66,9 | 0,254 | 0,107 | 0,327 |
| 1,16:1 | 14,7 | 17,0 | 68,3 | 0,293 | 0,165 | 0,375 |
| 1,19:1 | 14,5 | 17,2 | 68,3 | 0,303 | 0,123 | 0,401 |
| 1,29:1 | 13,5 | 17,4 | 69,1 | 0,348 | 0,151 | 0,410 |
| 1,74:1 | 10,3 | 17,9 | 71,8 | 0,459 | 0,335 | 0,517 |
| 1,95:1 | 9,3 | 18,1 | 72,6 | 0,512 | 0,315 | 0,576 |
| 2,30:1 | 8,0 | 18,4 | 73,6 | 0,526 | 0,376 | 0,494 |
| 2,74:1 | 6,8 | 18,6 | 74,6 | 0,501 | 0,567 | 0,517 |

С повышением молярного соотношения кислорода к пропанолу в окисляемой смеси значительно увеличивается выход продуктов окисления. При соотношении O_2 : пропанол - 1,8 : 1 и выше выход кислот остается практически постоянным и составляет в среднем 50% от исходного пропанола. По данным газохроматографического анализа полученных конденсатов главным продуктом реакции является уксусная кислота, которая при температуре опыта $225^{\circ}C$ лишь в незначительной мере подвергается дальнейшей деструкции.

Дальнейшее изучение процесса каталитического окисления пропанола проводилось в несколько измененной аппаратуре.^I Воздух для окисления подавался через реометр в термостатированные сосуды, наполненные пропанолом, где он насыщался до требуемого молярного соотношения кислорода и пропанола. Выходящие из реактора продукты реакции охлаждались в двух приемниках, первый из которых был охлажден льдом, второй - твердым CO_2 . Газы собирались в газовых пипетках. Жидкие продукты окисления анализировались на газо-жидкостном хроматографе фирмы "Willi Giede Betriebsüberwachungsanlagen, Berlin" (длина колонки - 2 м, диаметр - 4 мм, неподвижная фаза - 18% глубоковакуумной смазки и 3% H_3PO_4 на поролите, газ-носитель - H_2 - 2,4 л в час, рабочая температура - $100^{\circ}C$, внутренний стандарт - диоксан). Газы анализировались газохроматографически на двух колонках. CO_2 определили на 6 м колонке диметилсульфолана. CO , O_2 и N_2 разделялись на 2 м колонке, на молекулярном сите 5 А. Газ-носитель - H_2 , рабочая температура - комнатная.

Исследовалась зависимость выхода продуктов окисления пропанола от времени контакта при температурах 180, 200, 210 и 220° и молярном соотношении кислород : пропанол - 1,4 : 1. Время контакта варьировали изменением скорости подачи пропанол-воздушной смеси. На фиг. 2 даны кинетические кривые окисления пропанола при температуре $200^{\circ}C$. На основании ре-

^I Опыты проведены в ГДР в Химико-техническом институте "Карл Шорлеммер" Леуна - Мерзебург под руководством проф. В. Прицков.

зультатов опытов вычислялись константы скоростей окисления пропанола (0 -порядок по пропанолу). Данные приведены в таблице 3.

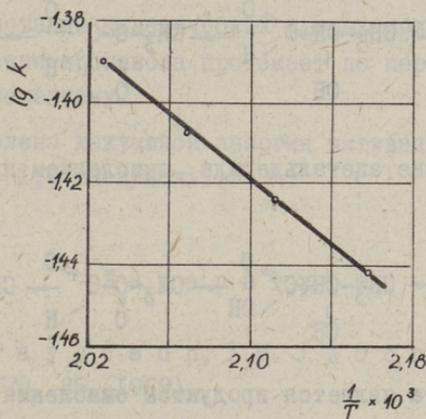
Т а б л и ц а 3
Температурная зависимость констант скоростей окисления в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия

| Температура реакции °С | Константа скорости, к моль/мл катализатора·мин |
|---------------------------|---|
| 190 | $0,362 \cdot 10^{-4}$ |
| 200 | $0,376 \cdot 10^{-4}$ |
| 210 | $0,391 \cdot 10^{-4}$ |
| 220 | $0,407 \cdot 10^{-4}$ |

Энергия активации окисления пропанола, найденная по формуле

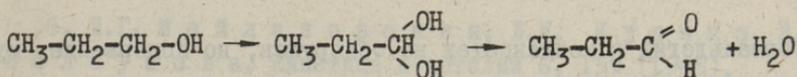
$$E_a = \frac{R \cdot \ln k_2/k_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = 1,8 \text{ ккал/моль.}$$

Реакция протекает, по-видимому, в диффузионной области, и найденная E_a является только кажущейся энергией активации процесса. На фиг. 3 дана температурная зависимость констант скоростей окисления пропанола по Аррениусу.



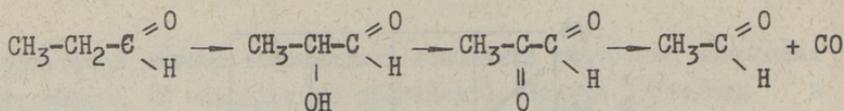
Фиг. 3. Зависимость логарифма констант скоростей реакции окисления пропанола от обратной температуры

По данным проведенных опытов можно сделать некоторые выводы о механизме протекания реакции окисления пропанола. В качестве основного продукта вначале образуется пропионовый альдегид. Предположим, что реакция идет по свободно-радикальному механизму. Атакуется водород у углеродного атома в положении I к гидроксильной группе:

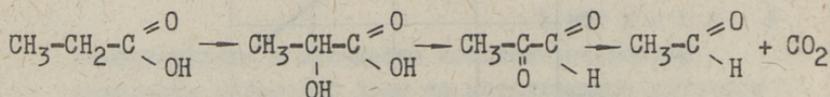


Пропионовый альдегид частично окисляется в пропионовую кислоту. Пропионовая кислота не является основным продуктом проведенных опытов, так как параллельно протекают, видимо, следующие реакции:

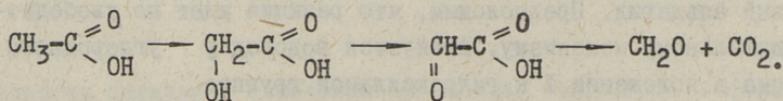
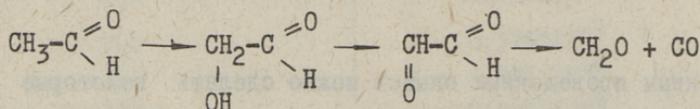
I) окисление пропионового альдегида в α -кетальдегид, с дальнейшим разложением α -кетальдегида в ацетальдегид:



2) образование ацетальдегида окислением пропионовой кислоты:



Уксусная кислота является продуктом окисления ацетальдегида. Дальнейшее окисление ацетальдегида и уксусной кислоты должно дать формальдегид, CO и CO₂ по схемам:



Формальдегид в конденсатах не обнаружен, но содержание муравьиной кислоты в них указывает на образование его в ходе реакции. Кетоальдегиды и -кислоты в конденсатах тоже не найдены, но общеизвестна их малая стабильность при температурах выше 100°C.

Выводы

1. Изучен процесс окисления пропанола на катализаторе двуокиси ванадия.

2. Главными продуктами окисления пропанола являются уксусная кислота, CO и CO₂. В продуктах реакции определены

содержания муравьиной, уксусной и пропионовой кислот, ацетальдегида и пропионового альдегида.

3. На основании кинетических кривых полагается, что реакция окисления пропанола протекает по параллельно-последовательному механизму.

4. Определена кажущаяся энергия активации окисления пропанола, $E_a = 1,8$ ккал/моль.

Л и т е р а т у р а

1. X. T. P a u d s e p p, X. M. У й б о п у у. Труды ТПИ, серия А, № 270, 85 (1969).

2. H i r o t a r o S a i t o. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 71, 257 (1950).

3. Г. К. Б о р е с к о в, Б. И. П о п о в, В. И. Б и б и н, Э. С. К о з и ж н и к о в а. Кинетика и катализ 9, 796 (1968).

4. Л. Г. М а й д а н о в с к а я, Л. Н. К у р и н а. Труды Томского гос. университета, серия химии, № 157, 241 (1963).

5. Л. Г. М а й д а н о в с к а я, Л. Н. К у р и н а. Научные основы подбора и производства катализаторов. АН СССР, Сиб. отделение, 232 (1964).

6. Л. Г. М а й д а н о в с к а я, Л. Н. К у р и н а, В. И. Б е л о у с о в а. Кинетика и катализ 6, 159 (1965).

7. S. K. B h a t t a c h a r y a, K. J a n a k i r a m, N. D. G a n g u l y. J. Catalysis 8, 126 (1967).

8. P. M a r s a n d v a n K r e v e l e n. Chem. Eng. Sci. 3, (special supplement on the proceedings of the Conference on Oxidation Process), 41 (1954).

9. T. V r b a s k i, W. K. M a t h e w s. J. Phys. Chem. 69, 457 (1965).

10. T. V r b a s k i. J. Phys. Chem. 69, 3092 (1965).

II. T. V r b a s k i, W. K. M a t h e w s. J. Catalysis 5, 125 (1966).

12. D. I. Berets, H. Clark. Advan. Catalysis 9, 204 (1956).

13. S. K. Bhattacharya, I. B. Gulati. Ind. Eng. Chem. 50. 1769 (1958).

14. G. L. Simard, J. F. Segel, R. I. Arnot, L. A. Siegel. Ind. Eng. Chem. 47, 1424 (1953).

15. Kimio Tarama, S. Terakishi. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 56, 661 (1953).

16. И. Эйнборн, Х. Раудсепп, Труды ТПИ, серия А, № 270, 73 (1969).

H. Raudsepp, H. Uibopuu

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds

VII Investigation in Catalytic Vapor-phase Oxidation
of n-propyl Alcohol on VO_2 Catalyst

S u m m a r y

The catalytic vapor-phase air oxidation of n-propyl alcohol on VO_2 catalyst was studied. The experiments were carried out over a temperature range 160-250°C, at various contact times and molar ratios air oxygen: n-propyl alcohol.

The constitution of condensates was analyzed by using gas-chromatography method. Propionaldehyde, acetaldehyde, propionic, acetic and formic acids, CO, CO_2 and H_2O are found to be the products of decomposition. Kinetic curves of oxidation process of n-propylalcohol are shown. The parallel-consecutive schema of oxidation process is proposed.

УДК 542.943

Х.Т.Раудсепп, Х.М.Уйбопуу

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение УШ

Исследование каталитического окисления
изопропанола кислородом воздуха в газовой
фазе на катализаторе двуокиси ванадия

В работе [1] приведены данные опытов каталитического окисления пропанола на VO_2 . В этой статье обсуждаются результаты окисления изопропанола.

Газофазное некаталитическое окисление изопропанола изучали подробно Куллис и Бургесс [2,3,4]. Ими показано, что в газовой фазе изопропанол окисляется медленнее, чем пропанол, и реакция идет с образованием ацетона и H_2O_2 . Побочными продуктами являются метанол, формальдегид и ацетальдегид. Каталитическое газофазное окисление изопропанола даст ацетон и воду [5,6]. Дегидрогенизация изопропанола на катализаторе V_2O_3 изучена Баландиным и Соколовой [7]. Определены энергии связи между активными центрами катализатора и атомами С, Н и О. Комаров и Тимофеева показали, что при взаимодействии изопропанола с V_2O_5 при температурах 240 - 290°C происходит восстановление V_2O_5 до VO_2 . При аналогичных условиях V_2O_3 остается неизменным [8].

Экспериментальная часть

Аппаратуры проведения опытов описывались в наших работах [9, I]. Окисление изопропанола провели в интервале температур 175 - 300°C при разных молярных соотношениях кислорода и изопропанола. Составы конденсатов определены газохроматографически на хроматографе фирмы "Willi Giede" и на хроматографе ЛХМ - 8М с колонкой со стационарной фазой 10% полипропиленгликоладипата с примесью 3% H_3PO_4 на целите 545. В таблицах I, 2 и 3 и на фиг. I даны результаты опытов, проведенных при молярных соотношениях кислород : изопропанол - 0,5 : 1, 1,4 : 1 и 2,5 : 1.

Т а б л и ц а I

Окисление изопропанола кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия. Молярное соотношение O_2 : изопропанол - 0,5 : 1. Время контакта - 18 сек.

| Температура, °C | 175 | 200 | 250 | 275 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Показатели | | | | |
| Состав конденсата, % | | | | |
| $CH_3CH(OH)CH_3$ | 1,6 | 1,4 | - | - |
| CH_3COCH_3 | 29,0 | 17,6 | 12,9 | 11,1 |
| CH_3COOH | 15,7 | 20,8 | 26,4 | 21,9 |
| альдегиды | 0,8 | 0,5 | 0,4 | 0,2 |
| H_2O | 52,9 | 59,7 | 60,3 | 66,8 |
| Выход в молях на I моль изопропанола | | | | |
| CH_3COCH_3 | - | 0,115 | 0,086 | 0,070 |
| CH_3COOH | - | 0,130 | 0,168 | 0,133 |
| CO | 0,139 | 0,162 | 0,280 | 0,217 |
| CO_2 | 0,082 | 0,140 | 0,153 | 0,159 |
| H_2O | - | 1,258 | 1,275 | 1,341 |

Т а б л и ц а 2

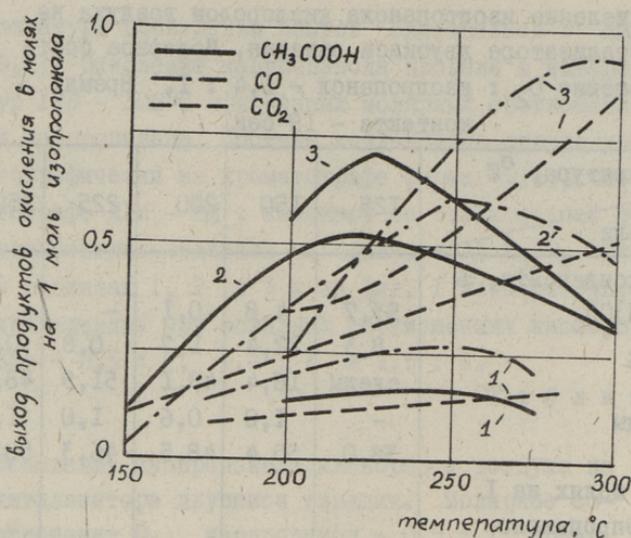
Окисление изопропанола кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия. Молярное соотношение O_2 : изопропанол - 1,4 : 1. Время контакта - 19 сек.

| Температура, °C | 125 | 150 | 200 | 225 | 250 | 300 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Показатели | | | | | | |
| Состав конденсата, % | | | | | | |
| $CH_3CH(OH)CH_3$ | 53,7 | 4,8 | 0,1 | - | - | - |
| CH_3COCH_3 | 8,3 | 22,4 | 1,7 | 0,8 | 0,2 | - |
| CH_3COOH | следы | 16,4 | 49,1 | 51,9 | 48,0 | 33,4 |
| альдегиды | - | 1,0 | 0,6 | 1,0 | 1,4 | 1,7 |
| H_2O | 38,0 | 55,4 | 48,5 | 46,3 | 50,4 | 64,9 |
| Выход в молях на 1 моль изопропанола | | | | | | |
| CH_3COCH_3 | 0,088 | 0,161 | 0,018 | - | - | - |
| CH_3COOH | - | 0,114 | 0,492 | 0,510 | 0,472 | 0,334 |
| CO | 0,019 | 0,035 | 0,370 | 0,498 | 0,632 | 0,485 |
| CO_2 | 0,038 | 0,084 | 0,247 | 0,232 | 0,250 | 0,529 |
| H_2O | 1,290 | 1,268 | 1,620 | 1,519 | 1,650 | 1,670 |

Т а б л и ц а 3

Окисление изопропанола кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия. Молярное соотношение O_2 : изопропанол - 2,5 : 1. Время контакта - 20 сек

| Температура, °C | 200 | 225 | 250 | 275 | 300 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Показатели | | | | | |
| Состав конденсата, % | | | | | |
| CH_3COCH_3 | 1,3 | - | - | - | - |
| CH_3COOH | 51,0 | 52,9 | 45,3 | 37,7 | 27,7 |
| альдегиды | 0,8 | 0,8 | 1,5 | 1,8 | 2,1 |
| H_2O | 46,9 | 46,3 | 53,2 | 60,5 | 70,2 |
| Выход в молях на 1 моль изопропанола | | | | | |
| CH_3COOH | 0,566 | 0,713 | 0,608 | 0,471 | 0,315 |
| CO | 0,251 | 0,635 | 0,732 | 0,907 | 0,929 |
| CO_2 | 0,358 | 0,381 | 0,522 | 0,654 | 0,854 |
| H_2O | 1,735 | 2,070 | 2,362 | 2,510 | 2,655 |

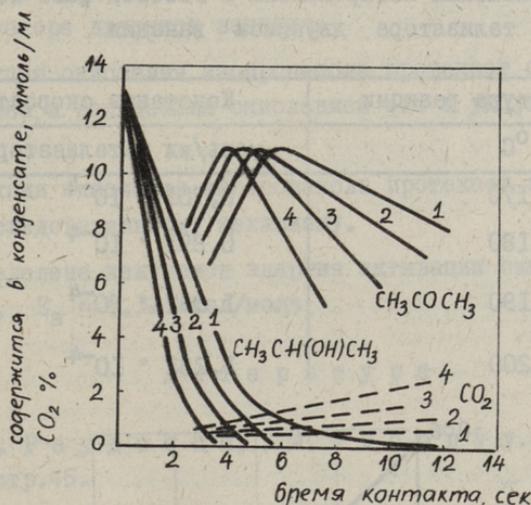


Фиг. 1. Зависимость выходов продуктов окисления изопропанола от температуры реакции при разных молярных соотношениях кислорода и изопропанола в исходной смеси. 1 - 0,5 : 1, 2 - 1,4 : 1, 3 - 2,5 : 1

Результаты опытов показывают, что при окислении изопропанола при 150°C и выше, исходный изопропанол почти полностью расходуется. Но первичный продукт окисления изопропанола - ацетон - образуется в значительных количествах только при меньших соотношениях кислорода к изопропанолу в исходной газовой смеси. С повышением температуры и с увеличением соотношения кислород : изопропанол в окисляемой смеси содержание ацетона в конденсатах уменьшается до нуля. Главным продуктом в этих условиях окисления изопропанола является уксусная кислота, выход которой сильно зависит от соотношения кислорода к изопропанолу. Уксусная кислота начинает разлагаться при температурах выше 225°C.

Далее исследовалось влияние времени контакта на ход процесса окисления изопропанола при температурах 170, 180,

190 и 200^oC. Кинетические кривые расходования изопропанола, образования и дальнейшего окисления ацетона при этих температурах даны на фиг. 2.



Фиг. 2. Окисление изопропанола на катализаторе двуокиси ванадия.

Молярное соотношение O_2 : изопропанол - 1,4 : 1.

1 - 170^oC, 2 - 180^oC, 3 - 190^oC, 4 - 200^oC.

Они подтверждают высказанное ранее, что изопропанол над катализатором двуокиси ванадия быстро окисляется в ацетон, который в свою очередь в зависимости от температуры с большой скоростью окисляется дальше. Определены и содержания уксусной и муравьиной кислот в конденсатах и CO в газах, но из-за их маленьких количеств при данных временах контакта они не показаны на фиг. 2. Константы скоростей окисления изопропанола (0-порядок по изопропанолу) даны в таблице 4.

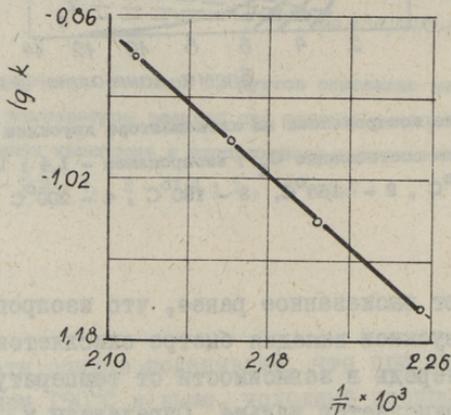
Энергия активации реакции окисления изопропанола найдена $E_a = 8,32$ ккал/моль. На фиг. 3 дана температурная зависимость логарифмов констант скоростей по Аррениусу.

На основании результатов опытов окисления изопропанола можно сделать следующие выводы: первичным продуктом окисления изопропанола является ацетон. Дальнейшее окисление ацетона идет по радикальному механизму через стадию α -кетоальдегида, который разлагается с образованием ацетальдегида и CO :

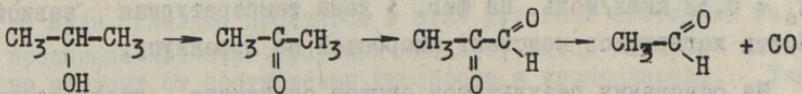
Таблица 4

Температурная зависимость констант скоростей окисления изопропанола в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия

| Температура реакции °C | Константа скорости, k моль/мл катализатора · мин |
|---------------------------|---|
| 170 | $0,703 \cdot 10^{-4}$ |
| 180 | $0,893 \cdot 10^{-4}$ |
| 190 | $1,052 \cdot 10^{-4}$ |
| 200 | $1,282 \cdot 10^{-4}$ |



Фиг. 3. Зависимость логарифма констант скоростей реакции окисления изопропанола от обратной температуры



Ацетальдегид окисляется в уксусную кислоту, которая является главным продуктом окисления при большинстве проведенных опытов. Содержание муравьиной кислоты и альдегидов в конденсатах низкое.

Выводы

1. Изучен процесс окисления изопропанола в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия.
2. Реакция окисления изопропанола протекает с образованием ацетона и дальнейшим окислением его в уксусную кислоту.
3. Реакция окисления изопропанола протекает по параллельно-последовательному механизму.
4. Определена кажущаяся энергия активации окисления изопропанола, $E_a = 8,32$ ккал/моль.

Литература

1. Х.Т. Раудсепп, Х.М. Уйбопуу. См. наст. сборник, стр.45.
2. A. R. Burgess. J. Appl. Chemistry 11, 235 (1961).
3. A. R. Burgess, C. F. Cullis, E. J. Newitt. J. Chem. Soc. 1884 (1961).
4. C. F. Cullis, E. J. Newitt. Proc. Roy. Soc. (London) A-257, 402 (1960).
5. M. Vassaredda. Chimica e Industria (Milan) 35, 87 (1953).
6. В.Н. Филимонов. Кинетика и катализ 7, 512(1966).
7. А.А. Баландин, Н.П. Соколова. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 398 (1960).
8. В.А. Комаров, Н.П. Тимофеева. Журнал общей химии 26, 3306 (1956).
9. И. Эйборн, Х. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 270, 73 (1969).

H. Raudsepp, H. Uibopuu

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds

VIII Investigation in Catalytic Vapor-Phase Oxidation
of Isopropyl Alcohol on VO₂ Catalyst

S u m m a r y

The oxidation of isopropyl alcohol was carried out at 175 - 300°C. The liquid products formed were acetone, acetic acid, formic acid and H₂O. Aldehydes were found in negligible amounts. The kinetic curves of decomposition of isopropyl alcohol at 170, 180, 190 and 200°C were determined. The activation energy of the oxidation of isopropyl alcohol on VO₂ catalyst was found to be 8,32 kcal/mole.

УДК 542.943

Х.Т.Раудсепп, Х.М.Уйбопуу

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение IX

Исследование каталитического окисления ацетона
и этилацетата в газовой фазе на катализаторе
двуокиси ванадия

В сообщении VIII [1] приведены результаты каталитического окисления изопропанола. Первичным продуктом окислительной деструкции изопропанола на VO_2 является ацетон, дальнейшим окислением которого образуется уксусная кислота. В этой статье приведены результаты опытов окисления ацетона как исходного реагента при аналогичных условиях проведения опыта.

В литературе не имеется данных о газофазном каталитическом окислении кетонов и сложных эфиров на ванадиевых катализаторах. Газофазное некаталитическое окисление кетонов исследовано несколькими авторами [2-8]. Предложены механизмы окисления в низкотемпературной и высокотемпературной областях. Некаталитическое газофазное окисление сложных эфиров изучено в работах [9, 10]. Имеются патенты на окисление ацетона в уксусную кислоту на катализаторах, состоящих из солей или окислов марганца [11, 12] и на окисление этилацетата с получением уксусной кислоты в присутствии нафтената кобальта [13]. Уксусная и муравьиная кислоты яв-

ляются продуктами жидкофазного окисления ацетона [14] и этилацетата [15] в присутствии ванадиевого катализатора.

Экспериментальная часть

Аппаратура для проведения опытов окисления и методы анализа описываются в предыдущих сообщениях [16, 17]. Ацетон окисляли при температурах 150 - 225°C, при молярных соотношениях O₂ : ацетон 1:1 и 2:1 и времени контакта 19 сек. Составы органической части конденсата определены на хроматографе фирмы "Willi Giede". Ацетальдегид содержится в конденсатах в ничтожных количествах и содержание его не приведено в таблице. Результаты опытов приведены в таблице I.

Окисление ацетона как исходного реагента протекает аналогично окислению ацетона, полученного путем окисления изопропанола на двуокиси ванадия. Главным продуктом реакции является уксусная кислота. Степень превращения ацетона зависит от температуры реакции и от молярного соотношения O₂: ацетон в реакционной смеси. При температуре 150°C и времени контакта 18 сек полученный конденсат содержит еще более 90% непрореагировавшего ацетона. При 200-225°C выход уксусной кислоты составляет уже 0,42 - 0,63 молей на I моль исходного ацетона. Количество муравьиной кислоты низкое. Формальдегид в конденсатах не найден.

Этилацетат окисляли в интервале температур 200-300°C, при времени контакта 20 сек и разных молярных соотношениях O₂ : этилацетат. Результаты опытов приведены в таблицах 2 и 3. Составы конденсатов определены на хроматографе ЛХМ - 8М. Окисление этилацетата протекает с образованием уксусной кислоты как главного продукта. Максимальный выход ее достигается при температуре 225°C и молярном соотношении O₂: этилацетат - 3,46 : 1 (1,49I молей на I моль ацетата). При более высоких температурах наблюдается реакция окислительной деструкции образовавшейся уксусной кислоты. Содержание этанола и ацетальдегида в конденсатах ничтожное.

Таблица I

Окисление ацетона кислородом воздуха на катализаторе
двуокиси ванадия. Время контакта - 18 сек

| | I:I | | | | | | 2:I | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| | 150 | 175 | 200 | 225 | 150 | 175 | 200 | | |
| Молярное соотношение O ₂ :ацетон | | | | | | | | | |
| Температура реакции, °C | | | | | | | | | |
| Состав органической части конденсата; % | | | | | | | | | |
| CH ₃ COCH ₃ | 96,0 | 76,6 | 54,7 | 42,6 | 75,4 | 59,2 | 30,2 | | |
| CH ₃ COOH | 4,0 | 21,4 | 43,7 | 56,6 | 22,7 | 36,8 | 66,3 | | |
| HCOOH | следы | 2,0 | 1,6 | 0,8 | 1,9 | 4,0 | 3,5 | | |
| Выход в молях на I моль ацетона | | | | | | | | | |
| CH ₃ COOH | 0,062 | 0,222 | 0,420 | 0,453 | 0,161 | 0,357 | 0,639 | | |
| CO | - | 0,025 | 0,113 | 0,195 | - | 0,054 | 0,201 | | |
| CO ₂ | 0,062 | 0,130 | 0,334 | 0,354 | 0,105 | 0,250 | 0,486 | | |

Т а б л и ц а 2

Окисление этилацетата на катализаторе двуокиси ванадия.
Время контакта - 21 сек.

| Молярное соотношение O ₂ : этилацетат | I:I | | | | | | 3:I | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 220 | 225 | 250 | 275 | 300 | 300 | 225 | 250 | 275 | 300 |
| Температура реакции, °C | 44,2 | 17,9 | 21,3 | 30,7 | 21,7 | 21,7 | 4,3 | 2,0 | 2,7 | 7,0 |
| Состав конденсата, % | 2,0 | 2,8 | 2,0 | 1,7 | 4,3 | 4,3 | | | | |
| CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 4,0 | 5,4 | 2,5 | 2,3 | 2,6 | 2,6 | | | | |
| C ₂ H ₅ OH | 39,1 | 61,9 | 60,2 | 49,8 | 49,7 | 49,7 | 81,4 | 73,1 | 52,6 | 42,9 |
| CH ₃ CHO | 10,7 | 12,0 | 14,0 | 15,5 | 21,7 | 21,7 | 14,3 | 24,9 | 44,7 | 50,1 |
| H ₂ O | | | | | | | | | | |
| Выход в молях на I моль ацетата | 0,408 | 0,171 | 0,233 | 0,297 | 0,171 | 0,171 | 0,073 | 0,033 | 0,041 | 0,095 |
| CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 0,032 | 0,052 | 0,037 | 0,030 | 0,065 | 0,065 | | | | |
| C ₂ H ₅ OH | 0,074 | 0,111 | 0,056 | 0,063 | 0,041 | 0,041 | | | | |
| CH ₃ CHO | 0,526 | 0,946 | 0,916 | 0,711 | 0,574 | 0,574 | 1,386 | 1,180 | 0,803 | 0,583 |
| CH ₃ COOH | 0,071 | 0,156 | 0,225 | 0,291 | 0,328 | 0,328 | 0,404 | 0,816 | 1,132 | 1,220 |
| CO | 0,123 | 0,205 | 0,216 | 0,329 | 0,562 | 0,562 | 0,274 | 0,745 | 1,077 | 1,421 |
| CO ₂ | 0,484 | 0,611 | 0,708 | 0,727 | 0,834 | 0,834 | 0,816 | 1,341 | 2,230 | 2,276 |
| H ₂ O | | | | | | | | | | |

Т а б л и ц а 3

Окисление этилацетата кислородом воздуха на катализаторе двуокиси ванадия. Температура реакции - 225°C. Время контакта - 2I сек.

| Молярное соотношение O ₂ :этилацетат | I:I | 2,24:I | 2,54:I | 2,58:I | 2,95:I | 3,46:I |
|--|-------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Состав конденсата, % | | | | | | |
| CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 17,9 | 4,7 | 12,9 | } 4,6 | 4,3 | 4,2 |
| C ₂ H ₅ OH | 2,8 | 0,3 | 1,7 | | | |
| CH ₃ CHO | 5,4 | 1,3 | 1,8 | | | |
| CH ₃ COOH | 61,9 | 77,8 | 65,0 | 77,3 | 81,4 | 76,2 |
| H ₂ O | 12,0 | 15,9 | 18,6 | 18,1 | 14,3 | 19,6 |
| Выход в молях на I моль этилацетата | | | | | | |
| CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 0,171 | 0,060 | 0,147 | } 0,077 | 0,073 | 0,083 |
| C ₂ H ₅ OH | 0,052 | 0,007 | 0,038 | | | |
| CH ₃ CHO | 0,111 | 0,033 | 0,041 | | | |
| CH ₃ COOH | 0,946 | 1,438 | 1,083 | 1,286 | 1,386 | 1,491 |
| CO | 0,156 | 0,369 | 0,279 | 0,424 | 0,404 | 0,408 |
| CO ₂ | 0,205 | 0,264 | 0,328 | 0,299 | 0,274 | 0,294 |
| H ₂ O | 0,611 | 0,972 | 1,038 | 1,032 | 1,016 | 1,281 |

Выводы

1. Изучены процессы окисления ацетона и этилацетата в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия.

2. Продуктами окисления ацетона являются муравьиная и уксусная кислоты, CO, CO₂ и вода.

3. При окислении этилацетата образуются этанол, ацетальдегид, уксусная кислота, CO, CO₂ и вода.

4. Главным продуктом окисления обоих исходных веществ на VO₂ является уксусная кислота.

Литература

1. Х.Т. Раудсепп, Х.М. Уйбопуу. Труды ТПИ, см. наст. сб. стр.55.

2. J. Bardwell, C. Hinshelwood. Proc. Roy. Soc. A 201, 26 (1950), A 205, 375 (1951), A 207, 461 (1951).

3. K. Aoki. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 73, 647 (1952).

4. J. A. Barnard, T. W. Honeuman. Proc. Roy. Soc. Ser. A-279, 236, 248 (1964).

5. J. A. Barnard. Advanc. Chem. Ser. 76, 98 (1968).

6. M. Akbar, J. A. Barnard. Trans. Farad. Soc. 64, 3035 (1968).

7. D. E. Hoare, Li Ting - Man. Combustion and Flame 12, 136 (1968).

8. Т.Е. Заиков, З.К. Майзус. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1175 (1962), Кинетика и катализ 3, 846 (1962).

9. B. I. Parsons, C. J. Danby. J. Chem. Soc. 1795 (1956).

10. A. Fish, A. Waris. J. Chem. Soc. 453 (1962).

11. E. B a t i o n, M. G r u n f e l d. Brit. 762, 468 (1956), U.S. 2, 820, 823 (1958).

12. A. P a s o u d, P. R o l a n d. Brit. 762, 886 (1956), U.S. 2, 811, 552 (1957).

13. J. G. N. D r e w i t t. Brit. 643, 468 (1950), U.S. 2, 530, 512 (1950).

14. G. G a u d e f r o y. Ann. pharm. franç. 13, 51 (1955).

15. K. S. P a n w a r, J. N. G a u r. Anal. Chim. Acta 33, 318 (1965).

16. И. Э й н б о р н, X. P а у д с е п п. Труды ТПИ, серия А, № 270, 73 (1969).

17. X. T. P а у д с е п п, X. M. У й б о п у у. Труды ТПИ, серия А, № 270, 85 (1969).

H. Raudsepp, H. Uibopuu

Investigation in Catalytic Oxidative Destruction
of Hydrocarbons and Oxygen Compounds

IX Investigation in Catalytic Vapor-phase Oxidation
of Acetone and Ethyl Acetate on VO_2 Catalyst

S u m m a r y

Acetone was oxidized over a temperature range 150-225°C. The content of acetic and formic acids, aldehydes, CO and CO_2 in the oxidation products is determined.

Ethyl acetate was oxidized at 200, 225, 250, 275 and 300°C. The products formed were ethyl alcohol, acetaldehyde, acetic acid, CO, CO_2 and H_2O . The content of liquid and gaseous products depending on the molar ratio of oxygen : ethyl acetate and temperature is determined.

УДК 542.943:547.532

Х.А. Карик

ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИМЕНЕНИЕМ
ЧЕТЫРЕХОКИСИ РУТЕНИЯ^I

Применение четырехокси рутения при органическом синтезе пока ограничено. Опубликованы только некоторые работы [1-5, 7], посвященные этому вопросу. Это связано прежде всего со сравнительно высокой стоимостью, нестабильностью и ядовитостью препарата четырехокси рутения. Предполагается, что действие четырехокси рутения сходно с действием четырехокси осмия. Последний используется как мощный гидроксиллирующий агент [6, 8]. Первые данные о применении четырехокси рутения для окисления органических соединений (сульфосоединений и фенантрена) опубликованы Диэресси [1], который выяснил, что эфир, бензол и пиридин окисляются при взаимодействии с четырехокисью рутения; при этом бензол взрывается и воспламеняется. Диэресси и Энгл рекомендуют использовать в качестве растворителя для четырехокси рутения хлороформ или четыреххлорметан, которые оказываются при этом весьма индифферентны. Беркович и Рилэндер [2] изучали действие четырехокси рутения на окисление вторичных спиртов в кетоны, первичных спиртов в альдегид или карбоновые кислоты [3]. При этом из эфира образуются сложные

^I Экспериментальная часть работы проведена при Лондонском университете в Имperial Колледже в научно-исследовательской лаборатории проблем катализа, научный руководитель доктор Д.Л. Тримм

эфиры, из амидов - имида, из алкенов - альдегиды. Оберендер и Диксон [3] рекомендуют добавлять в реакционную смесь периодат натрия, который окисляет образованную в ходе реакции двуокись рутения в четырехокись. При этом четырехокись рутения оказывает благоприятное действие и выход процесса увеличивается. Используя метод Оберендера и Диксона, Накато [4] получил хорошие выходы при окислении стеролов. Дин и Найт [5] при помощи четырехокиси рутения окисляли разные гетероциклические спиросоединения. Капуто и Фукс [7] исследовали процесс окисления производных циклобутана, циклогексана и бутилфенола.

Мы использовали четырехокись рутения для окисления бензола в фенольные соединения. Во избежание взрыва мы использовали раствор четырехокиси рутения растворенным в воде.

При предварительных опытах мы обнаружили, что при взаимодействии водного раствора четырехокиси рутения с бензолом взрыва или воспламенения не происходит.

Известно [9], что четырехокись рутения хорошо растворяется в воде (21 г/л при 20°), раствор медленно разлагается с образованием гидрата окиси рутения $\text{RuO}(\text{OH})_2$. По-видимому, окислителем является и слабая кислота $\text{H}_2[\text{RuO}_5]$, которая по данным Гриффита [10] частично образуется при взаимодействии четырехокиси рутения с водой. Из опубликованных в печати данных следует, что действия четырехокиси рутения на бензол не изучены, только предполагается, что в инертной среде (во избежание взрыва) образуется, по-видимому, какое-то комплексное соединение [11].

Экспериментальная часть

Для изучения характера реакции мы в предварительных опытах растворили 0,0402 г четырехокиси рутения в 2мл воды. При взаимодействии с 1-2 мл бензола взрыва или воспламенения не произошло. Для образования комплексных соединений мы использовали раствор 0,1410 г четырехокиси рутения, растворенным в 10 мл бидистиллата. В качестве растворителя мы использовали бидистиллат, чтобы уменьшить скорость разло-

жения четырехокси рутения перед опытом. Мы смешали 10 мл бензола (8,787 г = 0,1125 моля) и 10 мл дист. воды (используя магнитную мешалку) и в образованную эмульсию в течение 15 минут по каплям из бюретки прибавляли 10 мл свежеприготовленного раствора четырехокси рутения.

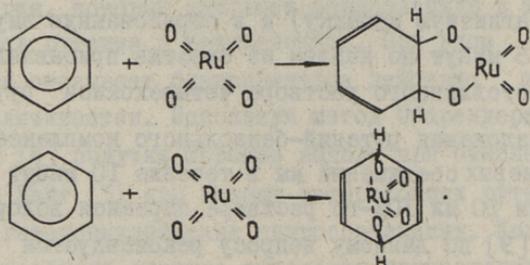
Для разложения рутений-бензольного комплекса и осаждения рутениевых соединений мы в течение 10 минут прибавляли из бюретки 10 мл 30%-го раствора перекиси водорода. В литературе [9] по данному вопросу рекомендуется отделить рутениевые соединения сероводородом или перекисью водорода. Предполагая, что в реакционной смеси содержатся фенольные соединения, которые могут вступить в реакцию с сероводородом в условиях опыта, мы прибавили в реакционную смесь перекись водорода. Полученный гетерогенный раствор перемешивали в течение двух часов и оставили на ночь. Через 24 часа черный осадок гидроокси рутения был удален фильтрованием. Осадок промыли водой и гексаном, чтобы удалить фенольные и ароматические соединения. Из опубликованных данных [7] известно, что гидроокись рутения очень сильный адсорбент, поэтому продукты реакции адсорбируют на поверхности гидроокси и уменьшают выход реакции.

Реакционную смесь мы исследовали следующим образом. Для удаления нереагировавшего бензола и образующихся в ходе реакции ароматических нейтральных соединений (например, дифенила) мы экстрагировали реакционную смесь гексаном три раза по 20 мл. Использовали фракцию гексана с температурой кипения 68-70°, которая была очищена дистилляцией перед использованием. Из экстракта изолировали 0,0775 г ароматических соединений. При помощи инфракрасной спектроскопии определили, что в состав смеси входят: дифенил, нафталин (следы) и неидентифицированные соединения. Из водного экстракта изолировали 0,1003 г ароматических оксисоединений, которые содержали фенол, орто-дифенол, гидрохинон, хинон и неидентифицированные соединения.

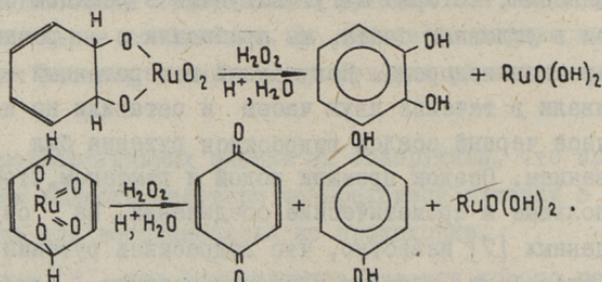
Обработка экспериментальных данных

Мы предполагаем, что при взаимодействии четырехокси рутения с бензолом могут образоваться комплексные соеди-

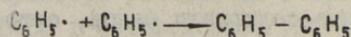
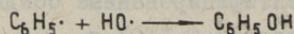
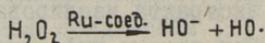
нения следующим образом:



При разложении комплексных соединений могут образовываться орто-дифенол хинон и гидрохинон:



В условиях опыта в присутствии перекиси водорода рутениевые соединения (четырёхокись рутения, гидратокиси рутения и др.) могут служить катализатором типа Фентона и генерировать образование гидроксильных радикалов. В ходе реакции образуются фенол и, в качестве побочного продукта, — дифенил. Химизм образования фенола и дифенила может быть представлен следующим образом:



В ы в о д ы

1. Изучено окислительное действие четырехоксида рутения на бензол.

2. При разложении рутений-бензольных комплексных соединений образовались нейтральные ароматические соединения (дифенил, следы нафталина и неидентифицированные соединения) и ароматические оксисоединения (фенол, орто-дифенол, гидрохинон, хинон и неидентифицированные соединения).

3. Предполагается химизм образования орто-дифенила, хинона и гидрохинона.

4. Рутеневые соединения могут оказаться катализаторами типа фентона. Этим можно объяснить образование фенола и дифенила.

Л и т е р а т у р а

1. C. D j e r e s s i, R. E n g l e. J. Am. Chem. Soc. 75, 3838 (1953).

2. L. M. B e r k o w i t z, P. N. R y l e n d e r. J. Am. Chem. Soc. 80, 6682 (1958).

3. F. G. O b e r e n d e r, J. A. D i x o n. J. Org. Chem. 24, 1226 (1959).

4. H. N a k a t o. Tetrahedron, 19, 1959 (1963).

5. F. M. D e a n, J. C. K n i g h t. J. Chem. Soc., 4745 (1962).

6. R. P a p p o et al. J. Org. Chem. 21, 478 (1956).

7. J. A. C a p u t o, R. F u c h s. Tetrahedron Letters, 47, 4729 (1967).

8. R. C r i e g e e. Ann. 550, 94 (1942).

9. D. D. D e f o r d. The Chemistry of Ruthenium, U.S. Atomic Energy Com. Techn. Inf. Div., 1948.

10. W. P. G r i f f i t h. The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, London, (1967).

11. A. E. R e a, M. B e b b i n g t o n. Annotated Bibliography on Rh, Ru and Ir Catalysts (from 1881-1959), New York, 1959.

The Oxidative Action of Ruthenium Tetroxide
on Aromatic Compounds

S u m m a r y

1. We studied the oxidative action of ruthenium tetroxide on benzene and the formation of the rutheniumoxide-benzene complex.

2. By the decomposition of the rutheniumoxide-benzene complex with hydrogen peroxide we get neutral aromatic compounds(diphenyl, a trace of naphtalene and some unidentified compounds) and oxyaromatic compounds (phenol, orto-diphenol,hydroquinone, quinone and some unidentified compounds).

3. We present the mechanism of the formation of the rutheniumoxide-benzene complex, the mechanism of the decomposition of this complex, and the formation of orto-diphenol, quinone and hydroquinone.

4. We suppose that ruthenium compounds can be regarded as a Fenton-type catalyst. It makes the formation of phenol and diphenyl possible.

Acknowledgement. I should like to thank Dr.D.L. Trimm (Imperial College, London) for allowing me to use his laboratory equipment and for many useful discussions, I had with him.

УДК 543.812; 547.495.2

А.Я.Аарна, К.Р.Кийслер, Ю.Ф.Вабаоя

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ДИМЕТИЛОЛ-
МОЧЕВИНЕ МЕТОДОМ К. ФИШЕРА

В настоящее время реакционноспособность метилоламидных групп и глубина поликонденсационных процессов весьма недостаточно изучены. Одним путем исследования глубины поликонденсационных процессов есть определение конденсационной воды, однако при метилольных соединениях мочевины определение воды затруднено [1].

С целью изучения поликонденсационной реакции диметилोल-мочевины (ДММ) авторы усовершенствовали метод определения содержания воды в реакционной смеси с реактивом К.Фишера, учитывая характер ДММ [1,3,5].

Для определения содержания воды в ДММ прибавляли исследуемой пробе фенола (Ф) в следующем количестве: на 1 в.ч. ДММ 20 в.ч. Ф, чтобы суммарная масса пробы составляла бы 3-4 г. В качестве растворителя применяли N,N-диметилформамид и титровали электрометрически при температуре -20°C и в конце титрования постепенно прибавляли реактив до эквивалентной точки.

Результаты определений приведены в таблицах № 1 и 2.

Экспериментальная часть

1. ДММ получали в условиях, близких к описанным ранее [2].

2. Перекристаллизацию полученного сырого ДММ проводили из водного раствора ацетона.

3. Реактив К. Фишера приготовили по известному способу [5].

Т а б л и ц а 1

Результаты определения содержания воды в ДММ по известной методике [1,5].

| Температура титрования в °С | Содержание воды в % по весу | |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------|
| | по расчету | по К. Фишеру |
| +20 | 0 | 24 - 26 |
| -40 | 0 | 14 - 17 |
| -60 | 0 | 1 - 2 |

Т а б л и ц а 2

Результаты определения содержания воды в смеси ДММ-Ф

| Содержание воды в мг | | Ф ДММ в.ч. | Температура титрования, в °С |
|----------------------|------------|------------|------------------------------|
| действительно | по анализу | | |
| 0 | 2 - 6 | 5:1 | +20 |
| 0 | 8 | 4:1 | +20 |
| 0 | 1,5 | 8:1 | -40 |
| 0 | 0,2 | 20:1 | -40 |
| 0 | 0,8 | 20:1 | -20 |
| 4,3 | 4,50 | 20:1 | -20 |
| 8,7 | 9,1 | 20:1 | -20 |

В ы в о д ы

1. Метод определения содержания воды в ДММ, рекомендованный Дж. Митчеллом и Д. Смитом [1], не дает правдоподобных результатов даже при температуре -60°C , что подтверждается и результатами И. Сейдла и М. Вашты [4].

2. Определение воды в ДММ возможно в разбавленном растворе (20:1) фенола при замедленном титровании при температуре -20°C .

3. Для уменьшения технических ошибок в навеске пробы должно быть содержание воды 4-10 мг, тогда ошибка не превышает $+4 \div +5\%$.

Л и т е р а т у р а

1. Дж. Митчелл, Д. Смит. Акватметрия. Госиздат, М., 1952.

2. A. Binhorn, A. Hamburger. Ber., 41, 21, (1908).

3. В.А. Дроздов, А.П. Крешков, С.И. Петров. У.Х., XXXII, I, 113, 1969.

4. Z. Seidl, M. Vařta. Chem. Listy, 50, 2031, (1956).

5. E. Eberius. Wasserbestimmung mit Karl-Fischerlösung. Weinheim, 1968.

A.Aarna, K.Kiisler, J.Vabaoja

Determination of Water Content in Dimethylolurea by K.Fischer Method

S u m m a r y

The method of determination of water content in dimethylolurea recommended by J. Mitchell and D. Smith does not give true results. The authors of this paper complemented the method: for getting true results a specimen of dimethylolurea (0,1-0,2 g) is dissolved in phenol(1 part to 20 parts of phenol). The titration was carried out at -20°C and at the end of titration K.Fischer test solution was added at regular intervals.

УДК 678.632
547.27.001.5

А.А.Суурталь, Х.Т.Раудсепп

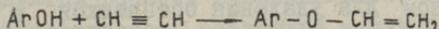
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЭФИРОВ ФЕНОЛ-
ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Сообщение III.

Получение виниловых эфиров одноатомных фенолов
сланцевой смолы

Жидкофазное винилирование фенолов по реакции Фаворского-Шостаковского [1] является основным способом получения винилариловых эфиров фенолов. По этому методу получены виниловые эфиры многих индивидуальных фенолов [2-8] и их смесей [9-11]. Однако, имеется мало данных о протекании побочных реакций в процессе винилирования, что особенно важно при винилировании широких фракций фенолов смолы термической переработки твердых топлив.

Винилирование фенолов по реакции Фаворского-Шостаковского протекает по следующей схеме:



Фенолы винилируются ацетиленом обычно при температурах 170-270° в присутствии щелочного катализатора (KOH, NaOH). В качестве реакционной среды используются вода, при некоторых случаях спирты, диоксан, а также углеводороды (бензол) и их смеси [12].

В настоящей работе были исследованы условия синтеза виниловых эфиров одноатомных фенолов сланцевой смолы прямым винилированием фенолов ацетиленом в водном растворе щелочи.

Экспериментальная часть

Одноатомные фенолы, использованные в настоящей работе, были получены методом парциального обесфеноливания с рассчитанным количеством щелочи [17] на пилотной установке непрерывного обесфеноливания сланцевого масла комбината "Кивинли" Эст.ССР. Фенолы выделяли из фенолята серной кислотой и промывали водой. Из полученных сырых фенолов перегонкой в вакууме при остаточном давлении 20 мм.рт.ст. были получены три фракции фенолов:

- I фракция (до 130°), выход 9,4%,
- II фракция (130-200°), выход 43,4%,
- III фракция (200-224°), выход 26,8%,
- Остаток 20,2%. Потери 0,2%.

Для синтеза виниловых эфиров была использована II фракция, состоящая в основном из алкилфенолов и нафтолов [18]. Фракция имела следующие теххимические показатели:

- молекулярный вес (эбуллиоскопически) - 153,
- содержание - OH групп, мэкв/г - 5,56.

Опыты винилирования проводились в качающемся автоклаве с электрическим обогревом при температурах 195° и 220°. Для каждого опыта брали 25,0 г (при некоторых опытах 150,0 г) фенолов, растворенных в водном растворе КОН.

После вливания раствора фенолов в автоклав и закрытия автоклава находящийся в автоклаве воздух удаляли вакуумным насосом до давления 10 мм рт.ст. После этого автоклав продували ацетиленом для удаления оставшихся в автоклаве следов воздуха и наполняли ацетиленом при давлении 7,5 атм. При нагревании автоклава температура достигала заданной в течение I-I,5 часов. Этот промежуток времени не учитывался при определении продолжительности реакции. Максимальное давление в автоклаве 20-28 атм. После выдержки автоклава при заданной температуре в предусмотренное время выключали обогрев и автоклав охлаждался до комнатной температуры. Непрореагировавший ацетилен выпускали из автоклава через газовые часы.

Продукт синтеза состоял обычно из светло-жёлтой водной фазы и бурой жидкости. К полученному продукту синтеза подливали 50 мл толуола и отделяли нижний слой фенолята с помощью делительной воронки. Толуольный раствор виниларилловых эфиров промывали 2-4 раза и н. раствором КОН, 1% раствором уксусной кислоты и водой до нейтральной реакции. Щелочные промывные воды приливали к феноляту. Из раствора эфиров отгоняли толуол в вакууме при 20 мм рт.ст. К феноляту приливали 10% раствор уксусной кислоты до pH = 5. Фенолы выделяли экстракцией толуолом и промывали водой до нейтральной реакции. После отгонки толуола в вакууме при 20 мм рт.ст. выделяли непрореагировавшие фенолы. Полученные таким образом арилвиниловые эфиры и непрореагировавшие фенолы проанализировали. Было определено содержание гидроксильной группы методом ацетилирования по Верлей-Белшину [13] и молекулярный вес эбуллиоскопически по Михельсону [14].

"Степень винилирования" вычисляли по формуле

$$C = \frac{M - B}{M} \cdot 100\%,$$

где C - степень винилирования,

M - суммарное содержание гидроксильных групп в исходных фенолах, в мэкв.

B - суммарное содержание гидроксильных групп в полученных продуктах винилирования, в мэкв.

Процесс винилирования сопровождается побочными реакциями, вследствие которых потребляется некоторое количество ацетилена и образуются побочные соединения, которые частично пришиваются к продуктам реакции винилирования. Протекание этих реакций можно характеризовать разностью между количеством продуктов, получаемых при винилировании и исходных фенолов, а также по материальному балансу опыта, как показано в наших прежних работах [15, 16]. Теоретическое количество ацетилена, ушедшего на полное винилирование 25,0 г. исходных фенолов, составляет 3,61 г.

Теоретическое количество ацетилена Δ' , использованное на винилирование 25,0 г. исходных фенолов при степени винилирования C % составляет

$$\Delta' = \frac{3,61 \text{ C}}{100} \text{ г}$$

Экспериментально была определена Δ'' — разность между количеством полученных при опыте арилвиниловых эфиров и непрореагировавших фенолов и взятых для опыта исходных фенолов. $\Delta = \Delta'' - \Delta'$ характеризует количество побочных продуктов, примененных к арилвиниловым эфирам и непрореагировавшим фенолам. Действительное количество использованного ацетилена Δ'' можно определить по материальному балансу опыта. $\delta = \Delta'' - \Delta'$ характеризует количество ацетилена, ушедшего на образование всех побочных продуктов.

Опыты винилирования одноатомных фенолов сланцевой смолы

Первая серия опытов винилирования проводилась при температурах 195 и 220°. Продолжительность опыта 1 час.

Для каждого опыта отбирали 25,0 г фенолов, 75,0 г воды, 0,35, 0,745 и 1,00 экв. КОН на 1 экв. — ОН группы исходных фенолов. В таблице 1 приведены данные проведенных опытов.

Следующая серия опытов проведена при температуре 195° и продолжительности опыта 1 час для выяснения зависимости процесса винилирования фенолов от количества воды, использованной при винилировании. Для опытов использовали 25,0 г и 150,0 г фенолов. Количество КОН составляло 0,745 экв. на 1 экв. — ОН группы фенолов, а количество воды 3-, 1-, 0,5- и 0,2-кратное по отношению к исходным фенолам. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Получение арилвиниловых эфиров одноатомных фенолов сланцевой смолы

Для получения арилвиниловых эфиров в автоклав вливали 300,0 г одноатомных фенолов (130-200°/20 мм рт.ст.), 150,0 г воды и 69,6 г КОН (0,745 экв. КОН на 1 экв. — ОН исходных фенолов). После продувания автоклав наполняли ацетиленом и выдерживали при температуре 195°С в течение 1 часа/макс.

Т а б л и ц а I

Результаты опытов винилирования 25,0 г одноатомных фенолов сланцевой смолы (130-200°/20 мм.рт.ст.) ацетиленом при разных количествах щелочи

| № опыта | Температура синтеза, °C | Кол-во КОН в экв. на 1 экв. -ОН исходных фенолов | Степень винилирования, % | Кол-во ацетилена, израсходованного на винилирование фенолов Δ, В Г | Разность между количеством полуценных продуктов синтеза и исходных фенолов Δ", В Г | Кол-во почных продуктов, смешанных с арилвиниловым эфиром и неправреавшим фенолам Δ, В Г | Общее кол-во использованого ацетилена Δ", В Г | Кол-во ацетилена, израсходованного на образование всех побочных продуктов δ, В Г | Молекулярный вес полученных ариловых эфиров | Молекулярный вес непропреавших фенолов |
|---------|-------------------------|--|--------------------------|--|--|--|---|--|---|--|
| 47 | 195 | 0,35 | 37,4 | 1,35 | 0,2 | -1,2 | 1,5 | +0,1 | 205 | 218 |
| 52 | 195 | 0,745 | 75,2 | 2,71 | 3,0 | +0,3 | 4,5 | +1,8 | 242 | 254 |
| 48 | 195 | 1,00 | 63,6 | 2,30 | 5,9 | +3,6 | 6,1 | +3,8 | 258 | 286 |
| 49 | 220 | 1,00 | 75,0 | 2,70 | 13,5 | +10,8 | 14,2 | +11,5 | 290 | 410 |

Т а б л и ц а 2

Результаты винилирования одноатомных фенолов

сланцевой смолы (130-200°/20 мм рт.ст.) ацетиленом при температуре 195° и при разных количествах воды. Продолжительность синтеза 1 час.

| № оп-та | Кол-во фенолов, в Г | Кол-во воды, в Г | Степень винилирования, % | Кол-во ацетилена, ушедшего на винилирование фенолов Δ', в Г | Разность между колличествами полученных продуктов синтеза и исходных фенолов Δ'', в Г | Кол-во побочных продуктов, при смешанных к арил-виниловым эфирам и непрореагированшим фенолам в Г | Общее кол-во использованного ацетилена Δ'', в Г | Кол-во ацетилена, израсходованного на образование всех продуктов Δ, в Г | Молекулярный вес полученных непрореагировавших фенолов | Молекулярный вес полученных непрореагировавших фенолов |
|---------|---------------------|------------------|--------------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| 52 | 25 | 75 | 75,2 | 2,71 | 3,0 | +0,3 | 4,5 | +1,8 | 242 | 254 |
| 53 | 25 | 25 | 81,5 | 2,94 | 0,7 | -2,2 | 3,2 | +0,3 | 221 | 246 |
| 54 | 150 | 150 | 69,0 | 14,86 | 19,1 | +4,2 | 23,8 | +8,9 | 240 | 295 |
| 55 | 150 | 75 | 68,8 | 14,90 | 13,5 | -1,4 | 17,8 | +4,3 | 222 | 269 |
| 56 | 150 | 30 | 70,2 | 15,16 | 12,7 | -2,5 | 16,0 | +0,8 | 224 | 250 |

давление 25,5 атм). К полученному продукту синтеза подливали 100 мл толуола и отделяли нижний темнобурый слой фенолята I. Толуольный раствор виниларилловых эфиров промывали (4 раза по 100 мл) I н. раствором KOH, 0,5% раствором уксусной кислоты и водой до нейтральной реакции. После отгонки толуола арилвиниловые эфиры I перегоняли, отбирая фракцию 59-201°/20 мм рт.ст.

Фенолят I вливали в автоклав для повторного винилирования. После охлаждения автоклава арилвиниловые эфиры II выделили из продукта синтеза экстракцией толуолом. Толуольный раствор арилвиниловых эфиров II промывали 4 раза по 100 мл I н. раствором KOH, 0,5% раствором уксусной кислоты и водой до нейтральной реакции. После отгонки толуола арилвиниловые эфиры перегоняли в вакууме при 20 мм рт.ст., отбирая фракцию 63-200°.

К феноляту II приливали 10% раствор уксусной кислоты до pH = 5 и 50 мл толуола. Толуольный раствор непрореагировавших фенолов отделяли и промывали водой.

После отгонки толуола в вакууме при 20 мм рт.ст. выделяли непрореагировавшие фенолы.

В таблице 3 приведены некоторые данные полученных продуктов. Степень винилирования исходных фенолов достигала 72% от теоретически возможного. Помимо образования арилвиниловых эфиров образовывались побочные продукты в количестве 31,7 г, что составляет ~ 8,7% от массы основных продуктов.

Все продукты винилирования растворимы в ацетоне, пиридине, диоксане, бензоле и этаноле, но не растворяются в воде.

Т а б л и ц а 3

Некоторые показатели продуктов винилирования одноатомных фенолов (130-200⁰/20 мм рт.ст.) сланцевой смолы ацетиленом. Исходное количество фенолов 300,0 г.
Температура синтеза 195⁰.

| № | П р о д у к т | Кол-во в г | Содер- жание -ОН, мэкв/г | Молеку- лярный вес | Характеристика |
|---|---------------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| 1 | Арилвиниловые эфиры I | 141,4 | 0,46 | 185 | Светло-желтая жидкость |
| 2 | Остаток перегонки I | 29,2 | 1,53 | 465 | Темно-бурое полутвердое вещество |
| 3 | Арилвиниловые эфиры II | 51,6 | 0,39 | 203 | Светло-зеленая жидкость |
| 4 | Остаток перегонки II | 43,0 | 1,91 | 642 | Темно-бурое твердое вещество |
| 5 | Непрореагировавшие фенолы | 97,6 | 2,60 | 428 | Черно-бурое смолообразное твердое вещество |

Обсуждение результатов опытов

Как вытекает из данных таблиц I и 2 реакция винилирования одноатомных фенолов сланцевой смолы сопровождается побочными реакциями и зависит от многих факторов, от температуры, от количества и концентрации раствора щелочи. Оптимальным количеством катализатора КОН является 0,745 экв. на I экв.-ОН группы в фенолах, при котором степень винилирования составляет 75,2%. При более низких количествах щелочи (0,35 экв. на I экв.-ОН группы) реакция винилирования протекает медленно, но при более высоких количествах щелочи резко увеличивается количество побочных продуктов винилирования.

При температуре 220⁰ скорость винилирования фенолов больше, чем при 195⁰, но одновременно с увеличением скорости винилирования резко увеличивается протекание побочных реакций.

Количество воды в реакционной смеси (концентрация раствора щелочи-катализатора) имеет малое влияние на степень винилирования. Однако с увеличением количества воды в реакционной смеси увеличивается скорость протекающих побочных реакций (рост Δ и δ).

Скорость образования побочных продуктов, которые примешиваются к выделенным арилвиниловым эфирам и непрореагировавшим фенолам, увеличивается с повышением количества щелочи и воды по отношению к фенолам, с увеличением температуры винилирования.

Нужно отметить, что молекулярные веса полученных продуктов являются более высокими, чем можно ожидать теоретически. Это указывает на то, что во время винилирования протекают реакции поликонденсации и полимеризации.

Из данных в таблице 2 вытекает (опыты 53 и 54), что с увеличением исходного количества ацетилена по отношению к фенолам, повышается степень винилирования фенолов.

На основании результатов настоящей работы можно рекомендовать для получения арилвиниловых эфиров из одноатомных фенолов сланцевой смолы следующие условия винилирования.

1. Количество катализатора 0,745 экв. КОН на I экв. -ОН фенолов.
2. Количество воды - 0,2-кратное по отношению к фенолам.
3. Исходное количество ацетилена - не менее 10 молей на I моль фенолов.
4. Температура винилирования 195°C.
5. Продолжительность синтеза I час.

При этих условиях одноатомные фенолы сланцевой смолы винилируются не менее 80% от теоретически возможного.

В ы в о д ы

I. Исследован процесс винилирования одноатомных фенолов сланцевой смолы (130-200°/20 мм рт.ст.) ацетиленом в водном растворе щелочи.

2. Показано, что на процесс винилирования оказывают влияние температура реакции, количество и концентрация раствора использованной щелочи.

3. Показано, что при температуре 195° , продолжительности синтеза 1 час, количестве щелочи 0,745 экв. КОН на 1 экв. -ОН группы одноатомных сланцевых фенолов при концентрации водного раствора щелочи 18,8% КОН винилируются 81,5% имеющихся в использованных фенолах гидроксильных групп.

4. Показано, что помимо винилирования протекают побочные реакции, за счет которых расходуется некоторое количество ацетилен и образуются как растворимые в воде, так и нерастворимые в воде, примешанные к винилариловым эфирам и непрореагировавшим фенолам продукты поликонденсации.

Л и т е р а т у р а

1. А.Е. Фаворский, М.Ф. Шостаковский. Авторское свидетельство 59308 (1941)

2. А.В. Калабина, А.С. Брыкина, Л.В. Томилова, В.Д. Кудрявцева и Т.Т. Минакова. Изв. физ.-хим. н.-иссл. ин-та при Иркутском гос. университете, том IV, вып. 2, 1959, стр. III-126.

3. А.В. Калабина, Г.Г. Чистякова и Н.А. Халтурина. Изв. физ.-хим. н.-иссл. ин-та при Иркутском гос. ун-те, том IV, вып. 2, 1959, стр. 147-152.

4. М.Ф. Шостаковский, А.В. Калабина. Изв. физ.-хим. н.-иссл. ин-та при Иркутском гос. ун-те, т. V вып. I, 1961, стр. 81-119.

5. А.В. Калабина, Н.А. Тюкавкина, О.И. Яшина, А.П. Махно, Ю.Л. Фролов. Изв. ВУЗов "Химия и хим. технология", 4, 1961, 626-631.

6. М.Ф. Шостаковский, Г.Г. Скворцова, К.В. Запунная, Е.И. Косицына. Ж. Прикл. Хим., 35, 1962, стр. 915-917.

7. W. R e p p e. Lieb. Ann. 601, 81-111 (1956).

8. М. Ван, Т. Ямамото, С. Оцсика. J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec. 75, 1115-1119 (1954).

9. В.А. Ларина, А.В. Калабина, Г.Г. Чистякова. Изв. физ.-хим. н.-иссл. ин-та при Иркутском гос. ун-те, том IV, вып. 2, 1959, стр. 57-73.

10. А.В. Калабина, Г.Г. Чистякова, В.М. Караваева, О.Ф. Шепотько, А.С. Нахманович. Изв. физ.-хим. н.-иссл. ин-та при Иркутском гос. ун-те, том IV, вып. 2, 1959, стр. 153-166.

11. Г.Г. Скворцова, К.В. Запунная, С.М. Тырина, В.А. Андриянков, В.В. Кейко. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 3, вып. 1, стр. 121-125, 1966.

12. А.В. Калабина. Исследование в области химии ароматических эфиров фенолов. Автореферат диссертации. М., 1966. стр. 6-9.

13. А.Я. Аарна, В.Т. Палуоя. Сб. Методы анализа горючих сланцев и продуктов их переработки. Таллин, 1961, стр. 23-26.

14. В.Я. Михкельсон. Труды ТПИ, серия А, № 263, 1968, стр. 59-70.

15. А.А. Суурталь, Х.Т. Раудсепп. Труды ТПИ, серия А, № 263, 1968, стр. 33-45.

16. Х.Т. Раудсепп, А.А. Суурталь. Труды ТПИ, серия А, № 270, 1969, стр. 63-72.

17. Х.Т. Раудсепп, В.Я. Михкельсон. Труды ТПИ, серия А, № 185, 1961, стр. 56.

A. Suurthal, H. Raudsepp

Investigations in Methods of the Synthesis of Ethers
of Phenol-Formaldehyde Resins. III. Synthesis of
Vinyl Ethers of the Estonian Shale Oil Monobasic Phenols

S u m m a r y

The reaction of the Estonian Shale Oil monobasic phenols (130-200°C/20 mm Hg) with acetylene under pressure in alkali water solutions has been investigated.

The experiments were carried out at various temperatures (195° and 220°C), with various amounts of alkali (0.35, 0.745 and 1.00 equiv. KOH on 1 equiv. - OH of phenols) and with various amounts of water (the ratio between the masses of water and phenols being 0.2, 0.5, 1 and 3), the reaction time being 1 hour.

The vinylation degree of the phenols is found as much as 81.5% from the theoretical.

It has been found that the synthesis of vinyl ethers of the phenols is accompanied by side reactions.

УДК 542.61
547.565.2

Х.Я.Тамвелиус, Л.И.Мэлдер

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
СМЕШАННЫХ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Сообщение II

В первом сообщении [I] была определена экстрагируемость резорцина и фракции сланцевых кристаллических водорастворимых фенолов при использовании в качестве растворителя смеси диизопропилового эфира и алифатических спиртов (C_4-C_6). При этом было обнаружено, что экстрагирующая способность данного смешанного растворителя по отношению к двухатомным фенолам неаддитивна составу растворителя. Она сильно отклоняется от линейности в сторону увеличения. Такое же явление наблюдалось при экстракции фенолов непосредственно из сланцевой подсмольной воды растворителями, состоящими из изопентанола (10-30%) и диизопропилового эфира (70 - 90%). Вследствие этого смешанный спиртосодержащий растворитель подходящего состава экстрагирует фенолы из воды значительно лучше, чем любой из его компонентов или смесь бутилацетата и диизопропилового эфира, практически не обладающая синергитическим экстракционным эффектом (нелинейной зависимостью экстрагирующей способности от состава) по отношению к фенолам.

В упомянутой статье [I] выдвинуто также предположение о том, что синергитический экстракционный эффект спиртосодержащего растворителя обусловлен, в основном, двумя причинами, а именно: 1) разложением ассоциатов спирта при разбавлении его другим составляющим растворителя и 2) образованием молекулярных комплексов спирт - эфир.

Индивидуальные двухатомные фенолы сланцевой подсмольной воды значительно отличаются по экстрагируемости обыкновенными растворителями [2]. Поэтому для оценки пригодности спиртосодержащих растворителей в качестве экстрагента фенолов из подсмольной воды, следует иметь данные о величине его синергитического эффекта по отношению ко всем основным двухатомным фенолам, содержащимся в воде. Кроме этого, для выбора оптимальных параметров экстракции необходимо знать зависимость экстрагирующей способности таких растворителей от температуры (с увеличением температуры должно одновременно протекать разложение как ассоциатов спирта, так и молекулярных комплексов между компонентами растворителя). Поэтому основной целью настоящей работы было изучение экстрагируемости основных представителей фенолов сланцевой подсмольной воды спиртосодержащими растворителями, в частности, смесью диизопропилового эфира и изоамилового спирта.

Вследствие отсутствия индивидуальных алкилрезорцинов в достаточном для опытов количестве, в работе использовалась фракция двухатомных фенолов, выделенная селективной кристаллизацией из дистиллята (с пределами кипения 270–290° С при атмосферном давлении) товарных водорастворимых фенолов СПК "Кохтла-Ярве" им. В.И.Ленина. По газохроматографическому анализу [3] она имела следующий состав:

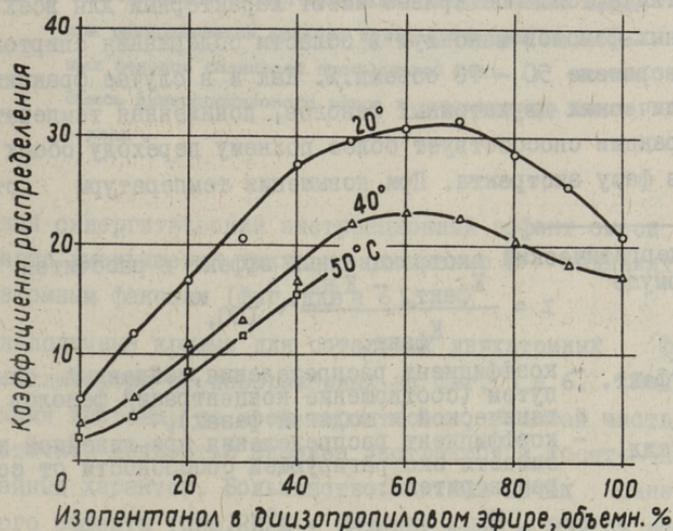
| | |
|--|-------|
| 5-метилрезорцин | 47,6% |
| 2,5-диметилрезорцин | 22,2% |
| 5-этилрезорцин | 6,1% |
| 4,5-диметилрезорцин | 7,6% |
| 2,4,5-триметилрезорцин | 4,4% |
| 2-метил-5-этилрезорцин | 2,8% |
| Неидентифицированные двухатомные фенолы | 9,3% |

Методика опытов по установлению равновесного распределения двухатомных фенолов и анализа фаз, а также соображения о точности результатов при использовании в качестве исходных фенолов смеси изложены ранее [2]. При расчете коэффициентов межфазового распределения использовались фактические объемы

фаз в равновесных условиях, но при определении состава органической фазы не учитывалось неодинаковое растворение компонентов экстрагента в воде, приводящее к определенному обеднению экстрагента спиртом. Данный вопрос рассматривается в отдельной статье [4].

Во всех опытах начальную концентрацию фенолов в воде поддерживали приблизительно постоянной (5 кг/м^3).

Зависимость коэффициента распределения смеси кристаллических двухатомных фенолов от состава экстрагента (смеси диизопропилового эфира и изоамилового спирта), приведенная на фиг. 1, показывает, что экстрагирующая способность данного растворителя действительно сильно отклоняется от аддитивной. Она является максимальной при концентрации спирта в растворителе 50 - 70%. При повышении температуры



Фиг. 1. Коэффициенты межфазового распределения фракции кристаллических двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода

уменьшается не только абсолютная экстрагирующая способность растворителя, но и относительный синергитический экстракционный эффект* (фиг. 2). В области содержания спирта в растворителе 20 - 30 объемн.%, представляющей интерес для практического применения, 30 - 35% от общей экстрагирующей способности обусловлено синергитическим эффектом.

Для смеси диизопропилового эфира и спирта характерен значительный синергитический эффект также по отношению к любому индивидуальному двухатомному фенолу, исследованному в настоящей работе (5-метил-, 2,5-диметил-, 5-этил- и 4,5-диметилпроизводные резорцина), хотя их коэффициенты распределения по абсолютной величине заметно отличаются. На фиг. 3 и 4 в качестве примера изображена зависимость коэффициента межфазового распределения от состава растворителя для двух двухатомных фенолов (5-метилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина), начальные концентрации которых в воде сильно отличаются. Обе кривые имеют характерный для всех изученных фенолов максимум в области содержания спиртов в растворителе 50 - 70 объемн.%. Как и в случае фракции кристаллических двухатомных фенолов, пониженная температура экстракции способствует более полному переходу обоих фенолов в фазу экстракта. При повышении температуры относи-

* Синергитический экстракционный эффект γ рассчитан по формуле

$$\gamma = \frac{K_{\text{факт.}} - K_{\text{адд.}}}{K_{\text{факт.}}} \cdot 100,$$

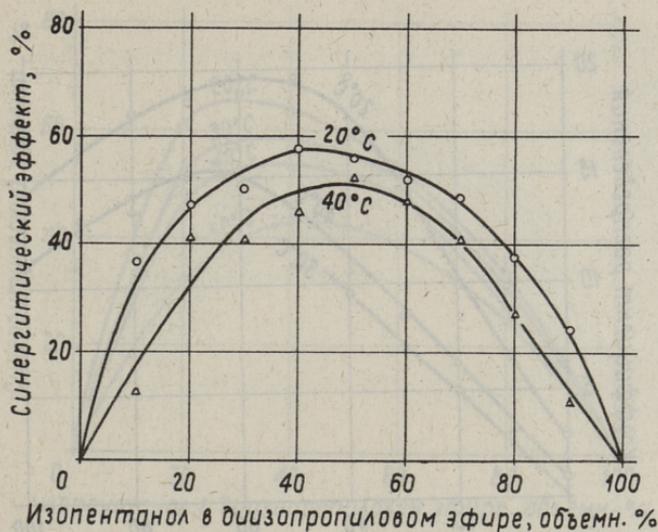
где $K_{\text{факт.}}$ - коэффициент распределения, найденный опытным путем (соотношение концентраций фенолов в органической и водной фазах),

$K_{\text{адд.}}$ - коэффициент распределения при линейной зависимости экстрагирующей способности от состава растворителя:

$$K_{\text{адд.}} = x_1 K_1 + x_2 K_2,$$

где x_1, x_2 - объемные доли компонентов в смешанном растворителе,

K_1, K_2 - коэффициенты распределения при использовании чистых компонентов растворителя.

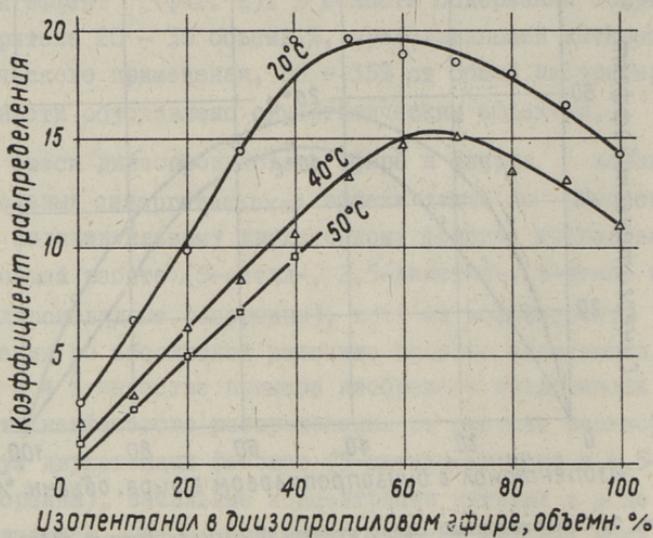


Фиг. 2. Относительный синергитический экстракционный эффект при распределении фракции кристаллических двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода .

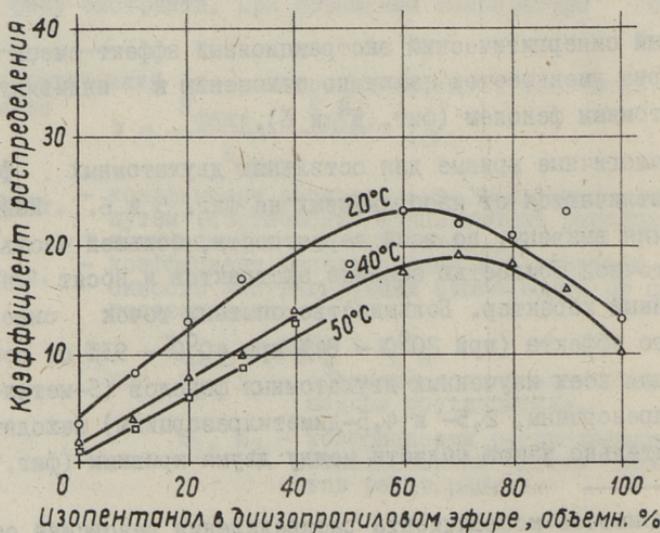
тельный синергитический экстракционный эффект смеси эфира и спирта уменьшается также по отношению к индивидуальным двухатомным фенолам (фиг. 5* и 6).

Аналогичные кривые для остальных двухатомных фенолов мало отличаются от изображенных на фиг. 5 и 6. Найденные различия вызваны, по всей вероятности, большей частью недостаточной точностью анализа экстрактов и носят поэтому случайный характер. Большинство опытных точек синергитического эффекта (при 20°C - 84% при 40°C - 93% от всех точек) для всех изученных двухатомных фенолов (5-метил- и 5-этилрезорцины, 2,5- и 4,5-диметилрезорцины) находятся в сравнительно узкой области между двумя кривыми (фиг. 7 и 8).

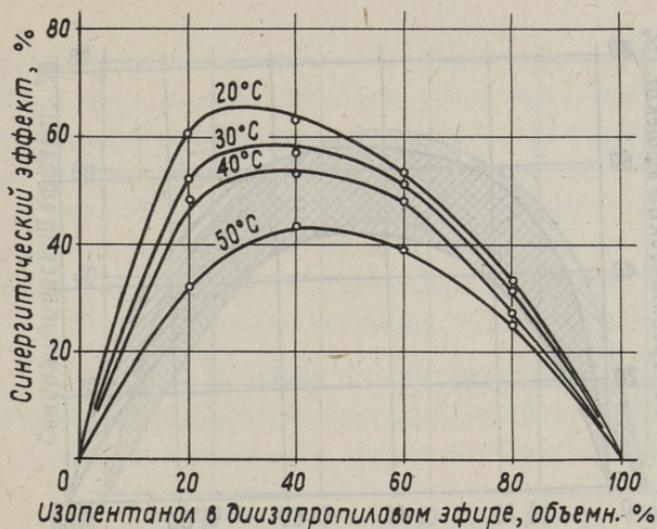
* Зависимость коэффициента распределения резорцина от состава растворителя см. [1].



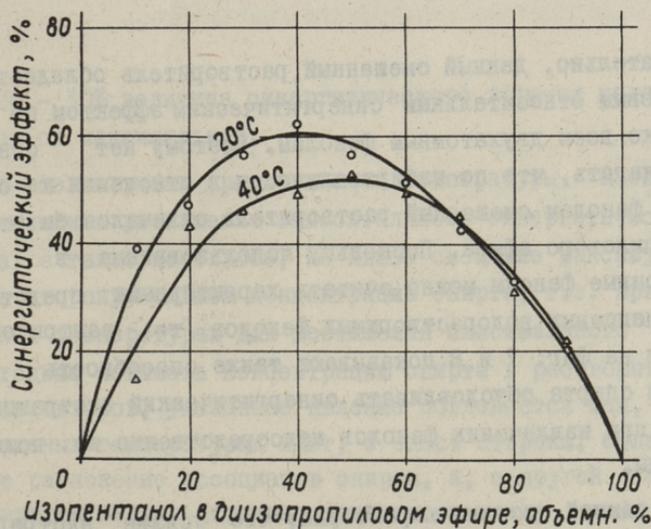
Фиг. 3. Коэффициенты межфазового распределения 5 - метилрезорцина в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода



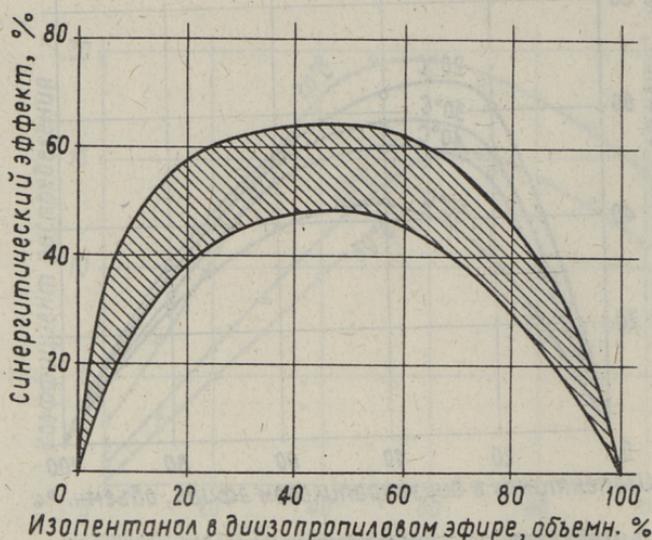
Фиг.4. Коэффициенты межфазового распределения 4,5 - диметилрезорцина в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода



Фиг. 5. Относительный синергитический экстракционный эффект при распределении резорцина в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода



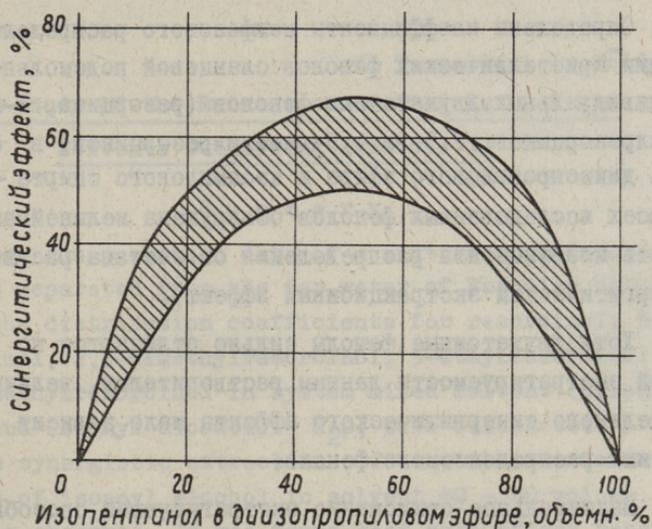
Фиг. 6. Относительный синергитический экстракционный эффект при распределении 5 - метилрезорцина в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта



Фиг. 7. Область синергитического эффекта для индивидуальных двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода при 20°C

Следовательно, данный смешанный растворитель обладает почти одинаковым относительным синергитическим эффектом по отношению ко всем двухатомным фенолам. Поэтому нет основания предполагать, что по избирательности в отношении к определенным фенолам смешанный растворитель отличался бы от диизопропилового эфира. Поскольку использованные в работе двухатомные фенолы можно считать характерными представителями сланцевых водорастворимых фенолов, то заштрихованные области на фиг. 7 и 8 показывают также способность смеси эфира и спирта обуславливать синергитический экстракционный эффект при извлечении фенолов непосредственно из подсмольной воды.

Для данной системы характерно, что усилие экстрагирующей способности растворителя проявляется в широкой области концентрации. Хотя максимум кривых синергитического эффекта лежит в области 40 - 60 объемн.% спирта, уже при concentra-



Фиг. 8. Область синергитического эффекта для индивидуальных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода при 40°C.

ции 20 - 30% величина синергитического эффекта мало отличается от максимальной.

Во всех случаях при повышении температуры наблюдается определенное уменьшение относительного синергитического эффекта, а также небольшое, но явное смещение максимума кривых в сторону большей концентрации спирта, т.е. при более высоких температурах для достижения максимального эффекта необходимо повышать концентрацию спирта в растворителе. По мнению авторов, указанное явление объясняется тем, что при повышенных температурах идет, с одной стороны, более глубокое разложение ассоциатов спирта, а, с другой стороны, образуется меньше активных комплексов между компонентами растворителя, приводящих к усилению экстрагирующих свойств. Вследствие этого в синергитическом эффекте увеличивается относительная доля, вызванная разложением ассоциатов спирта, протекающем уже при сравнительно высоких концентрациях спирта.

В ы в о д ы

1. Определены коэффициенты межфазового распределения фракции кристаллических фенолов сланцевой подсмольной воды и индивидуальных двухатомных фенолов (резорцина, 5-метил- и 5-этилрезорцинов, 2,5- и 4,5-диметилрезорцинов) в системе смесь диизопропилового эфира и изоамилового спирта - вода. Для всех исследованных фенолов обнаружена нелинейная зависимость коэффициента распределения от состава растворителя (синергитический экстракционный эффект).

2. Хотя двухатомные фенолы сильно отличаются по абсолютной экстрагируемости данным растворителем, величина относительного синергитического эффекта мало зависит от строения распределяемого фенола.

3. Максимальное отклонение экстрагирующей способности данного спиртосодержащего растворителя от аддитивной наблюдается в области 40 - 60 объемн.% спирта, где 50 - 60% от всей экстрагирующей способности растворителя обусловлено синергитическим эффектом. При повышении температуры величина синергитического эффекта уменьшается.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Х. Марк, Л.И. Мэлдер, Х.Я. Тамвелиус. Труды ТПИ, серия А, № 285, III (1970).

2. Л.И. Мэлдер, Х.Я. Тамвелиус. Труды ТПИ, серия А, № 270, I43 (1969).

3. Ю. Лилле, Х. Кундель. Сланцевая и химическая промышленность, № 6, I7 (1965).

4. Ю.Х. Марк, Л.И. Мэлдер. См. наст. сборник, стр. II5.

H. Tamvelius, L. Mölder

A Study of the Extraction of Phenols by Mixed
Solvents Containing Alcohols II

S u m m a r y

From the partition data of a mixture of bifunctional phenols separated from the tar water of Estonian bituminous shale the distribution coefficients for resorcinol, 5-methylresorcinol, 2,5-dimethylresorcinol, 5-ethylresorcinol and 4,5-dimethylresorcinol in system mixed solvent (diisopropyl ether and isoamyl alcohol) - H_2O , were calculated. A considerable synergistic extraction effect with a maximum at the content of isoamyl alcohol in solvent 40 - 60 volume per cent was observed. It was found that this effect substantially depended on the temperature.

УДК 542,61
547.565.2

Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
СМЕШАННЫХ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

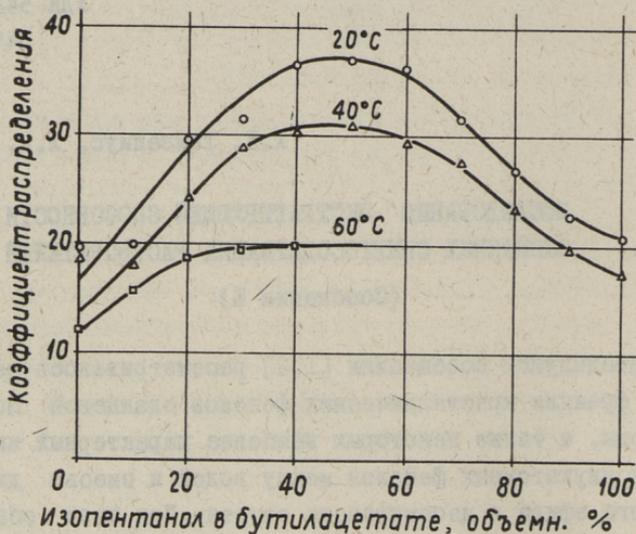
(Сообщение III)

В предыдущих сообщениях [1,2] рассматривалось распределение фракции кристаллических фенолов сланцевой подсмольной воды, а также некоторых наиболее характерных индивидуальных двухатомных фенолов между водой и смесью диизопропилового эфира и изоамилового спирта. При этом обнаружено, что добавление спирта к диизопропиловому эфиру повышает экстрагирующую способность последнего значительно больше, чем при аддитивной зависимости свойств растворителя от состава, т.е. в данной системе проявляется синергитический экстракционный эффект.

Большой интерес представляет также возможность использования в качестве экстрагента для фенолов сланцевой подсмольной воды вместо бутилацетата его смесь со спиртами. Очевидно, что в случае усиления экстрагирующих свойств растворителя можно уменьшить расход дефицитного и дорогостоящего бутилацетата, а следовательно, и стоимость всей экстракционной очистки воды (или при тех же расходах улучшить степень извлечения фенолов).

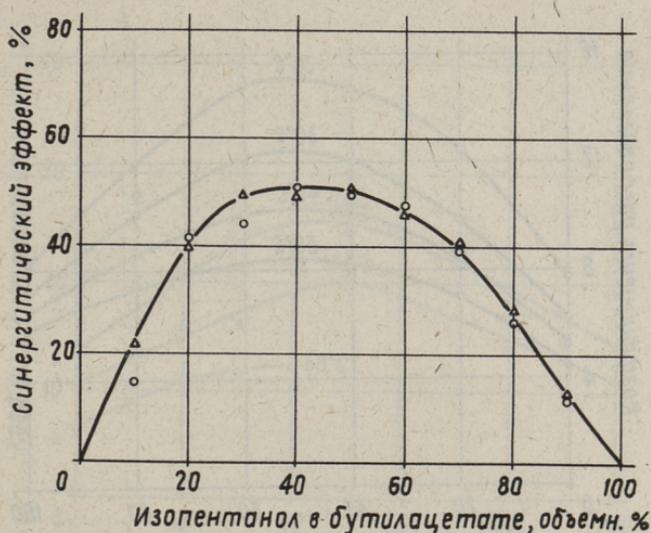
Для выяснения возможностей усиления экстрагирующей способности бутилацетата путем использования синергитического эффекта проводились опыты равновесного распределения резорцина и кристаллических алкилрезорцинов сланцевой подсмоль-

ной воды между смесью бутилацетата и изоамилового спирта и водой. Методика опытов, а также исходная смесь двухатомных фенолов были аналогичными использованным в опытах экстракции с применением смеси диизопропилового эфира и изоамилового спирта [2].



Фиг. 1. Коэффициенты межфазового распределения фракция кристаллических двухатомных фенолов слабеющей подсмошной воды в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода

Коэффициенты распределения фракции кристаллических двухатомных фенолов показывают, что экстрагирующая способность смеси бутилацетата и изоамилового спирта также нелинейно зависит от состава растворителя (фиг. 1). Максимальной экстрагирующей способностью по отношению к алкилрезорцинам обладает смесь, содержащая приблизительно 50 объемн.% спирта. С повышением температуры экстрагирующая способность данного растворителя значительно ухудшается, но в отличие от смеси диизопропилового эфира и спирта относительный синергический экстракционный эффект при этом практически не изменяется (фиг. 2). По величине максимального синергического эффекта (приблизительно 50%) смесь бутилацета-

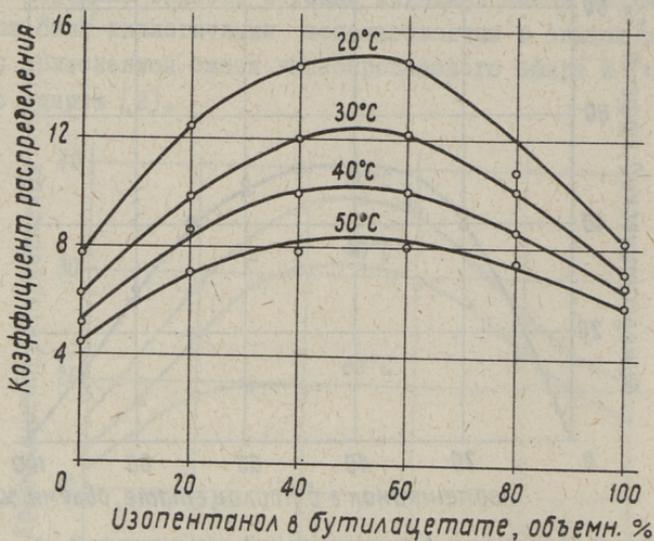


Фиг 2. Относительный синергитический экстракционный эффект при распределении фракции кристаллических двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода

та и спирта уступает смеси диизопропилового эфира и спирта (синергитический эффект около 60%), за счет меньшей доли комплексообразования в суммарном экстракционном эффекте.

На фиг. 3, 4 и 5 изображена зависимость коэффициента распределения некоторых индивидуальных двухатомных фенолов от состава растворителя. Они показывают, что все двухатомные фенолы экстрагируются смешанным спиртосодержащим растворителем лучше, чем чистыми компонентами растворителя. Максимум экстрагирующей способности и в данном случае соответствует содержанию спирта в растворителе около 50 объемн. процентов и не смещается при изменении температуры.

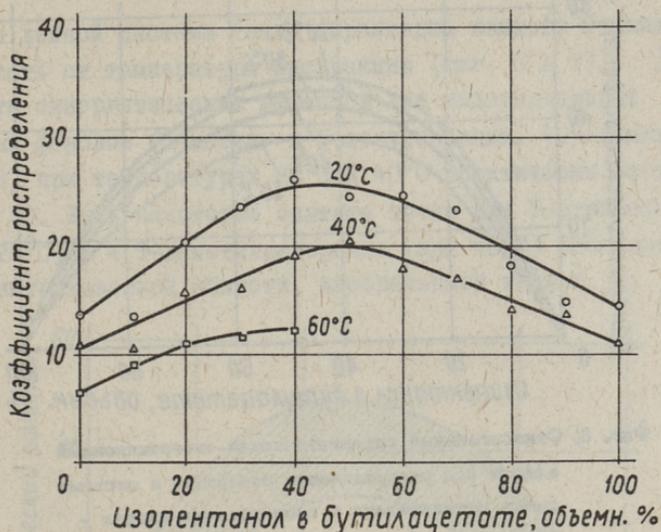
Следует отметить, что в некоторых опытах содержание 2,5-диметилрезорцина в экстрактах не сходилось с результатами анализа большинства проб. Поэтому отдельное представление равновесных данных этого двухатомного фенола не



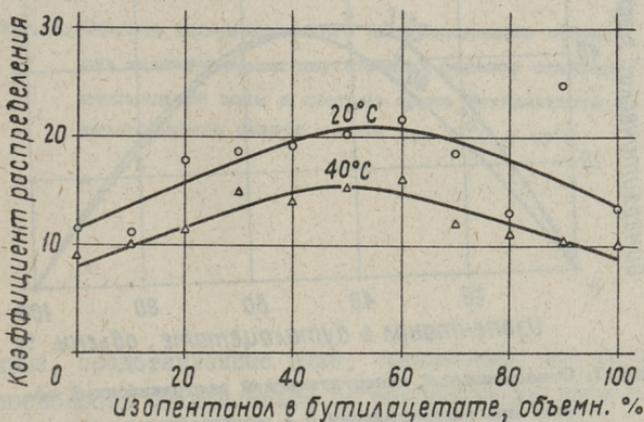
Фиг. 3. Коэффициенты межфазового распределения резорцина в системе бутилацетата и изоамилового спирта - вода

считалось оправданным. Большой разброс опытных точек может быть объяснен побочной реакцией миграции алкильных групп в ходе анализа (метилирование) или при сушке экстрактов, протекающей более продолжительное время, чем в опытах с использованием смеси диизопропилового эфира и спирта. В пользу такого предположения говорит увеличение содержания двухатомных фенолов неуставленного строения при уменьшении содержания 2,5-диметилрезорцина.

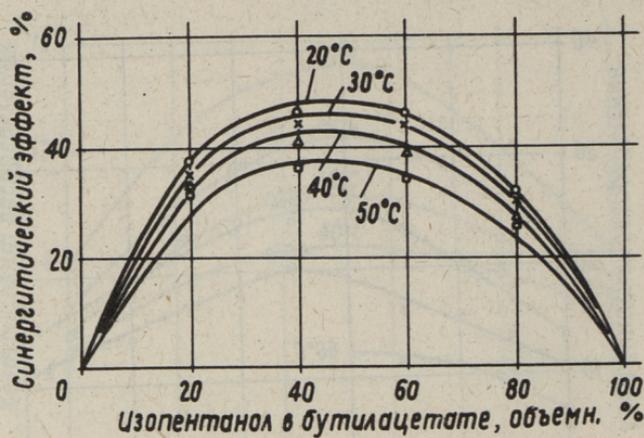
В отличие от смеси диизопропилового эфира и спирта, синергитический экстракционный эффект в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода больше зависит от строения фенола. Как правило, синергитический эффект в области максимального отклонения от аддитивности для 5-метилрезорцина, 5-этилрезорцина и 4,5-диметилрезорцина не превышает 45 - 48%. В то же время, по отношению к двухатомным фенолам неуставленного строения (включая 2,5- диметилпре-



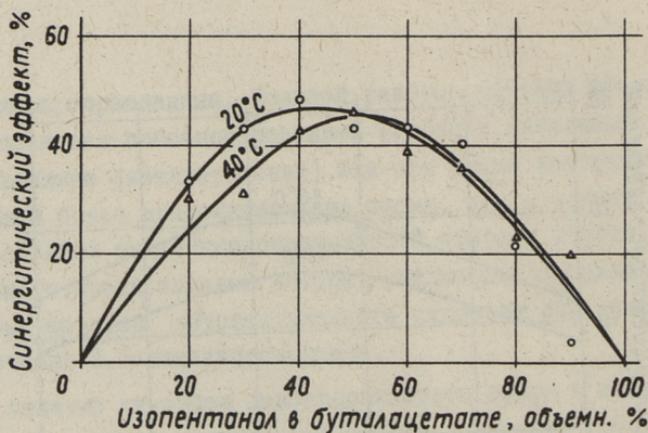
Фиг. 4. Коэффициенты межфазового распределения 5-метилрезорцина в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода



Фиг. 5. Коэффициенты межфазового распределения 4,5-диметилрезорцина в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода



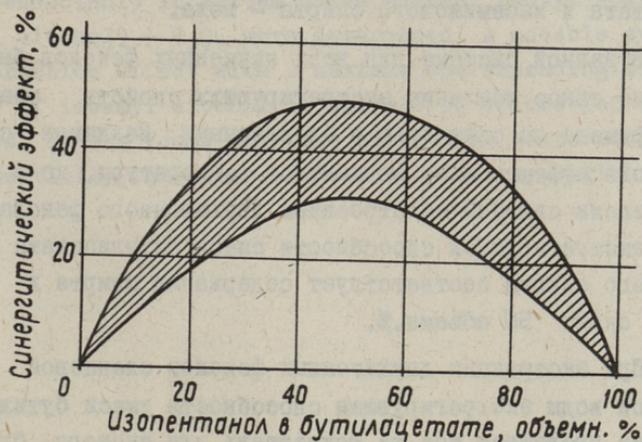
Фиг. 6. Относительный синергический экстракционный эффект при распределении резорцина в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода



Фиг. 7. Относительный синергический экстракционный эффект при распределении 5 - метилрезорцина в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода

зорцин) данный смешанный растворитель обладает синергитическим эффектом 55 - 59%.

Для данной системы также характерна намного меньшая зависимость от температуры экстракции (фиг. 6 и 7). Поэтому области синергитических эффектов для индивидуальных двухатомных фенолов (5-метил- и 5-этилрезорцин, 4,5-диметилрезорцин) при температурах 20°C и 40°C практически совпадают (фиг. 8). Лишь некоторые опытные точки для 5-этилрезорцина (при 20°C) и 4,5-диметилрезорцина (при 40°C) располагаются вне заштрихованной области, изображенной на фиг. 8.



Фиг. 8. Область синергитического экстракционного эффекта для индивидуальных двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода при 20°C и 40°C

Данные, представленные выше, показывают, что экстрагирующая способность бутилацетата по отношению ко всем характерным представителям двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды явно увеличивается при добавлении к нему спирта. Указанное явление проявляется в сравнительно широкой области составов растворителя. Уже при добавлении к бутилацетату

20 объемн.% спирта достигается эффект, близкий к максимальному. Это дает основание предполагать, что смесь бутилацетата и спиртов имеет перспективу как экстрагент при извлечении фенолов сланцевой подсмольной воды.

В ы в о д ы

1. Определены коэффициенты межфазового распределения фракции кристаллических фенолов сланцевой подсмольной воды и индивидуальных двухатомных фенолов (резорцина, 5-метил- и 5-этилрезорцинов, 4,5-диметилрезорцина) в системе смесь бутилацетата и изоамилового спирта - вода.

2. В данной системе для всех изученных фенолов было обнаружено явное усиление экстрагирующих свойств смешанного растворителя по сравнению с аддитивными. Величина синергического эффекта мало зависит от температуры, но в некоторой степени связана со строением двухатомного фенола. Максимум экстрагирующей способности смеси бутилацетата и изоамилового спирта соответствует содержанию спирта в растворителе около 50 объемн.%.

3. При экстракции двухатомных фенолов сланцевой подсмольной воды экстрагирующая способность смеси бутилацетата и спирта превышает тот же показатель для чистого бутилацетата.

Л и т е р а т у р а

1. Л.И. М э л д е р, Х.Я. Т а м в е л и у с. Труды Таллинского политехнического института, сер. А, № 270, 143 (1969).

2. Х.Я. Т а м в е л и у с, Л.И. М э л д е р. См. наст. сборник, стр.93.

H. Tamvelius, L. Mölder

A Study of the Extraction of Phenols by Mixed
Solvents Containing Alcohols III

S u m m a r y

The distribution coefficients for some bifunctional phenols present in the tar water of Estonian bituminous shale (resorcinol, 5-methylresorcinol, 5-ethylresorcinol, 4,5-dimethylresorcinol) in system mixed solvent (butyl acetate and isoamyl alcohol) - H_2O , were determined. A notable synergistic extraction effect with a maximum corresponding to the content of isoamyl alcohol in solvent 50 volume per cent was observed. It was found that the extraction temperature did not essentially influence the value of the synergistic effect.

УДК 54,123.4: 66,061

Ю.Х. Марк, Л.И. Мэлдер

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ
СПИРТОВ МЕЖДУ ФАЗАМИ ВОДЫ И ОРГАНИЧЕС-
КОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

По данным ряда работ (см. напр. [1]), а также авторов настоящей статьи [2,3,4] смешанные растворители, состоящие из диизопропилового эфира или бутилацетата и алифатических спиртов, обладают повышенной экстрагирующей способностью по отношению к фенолам. Вследствие этого смешанный растворитель определенного состава экстрагирует фенолы из воды значительно лучше, чем любой из его составляющих в отдельности.

Указанное явление может быть использовано для усиления экстрагирующей способности растворителей при извлечении фенолов из фенольных вод топливперерабатывающих, в том числе и сланцеперерабатывающих предприятий. Целесообразность применения смешанных спиртосодержащих растворителей в промышленном масштабе, однако, во многом зависит от растворимости экстрагента в воде в условиях экстракции.

В присутствии третьего компонента (другого составляющего растворителя) процесс растворения спирта в водной фазе следует рассматривать не как насыщение воды спиртом, характеризуемое концентрацией насыщения при данной температуре, а как равновесное распределение спирта между водной и органической фазами, характеризуемое коэффициентом распределения, зависящим от температуры, концентрации распределяемого вещества и свойств органической фазы. Очевидно,

что присутствие третьего компонента должно существенно уменьшить растворимость спиртов в воде по сравнению с их насыщенными водными растворами. Поэтому для оценки количества растворителя в воде после экстракции, в первую очередь, необходимо знать закономерности межфазового распределения спиртов, как наиболее водорастворимой части растворителя.

Вследствие сложности процессов, влияющих на межфазовое распределение спирта (комплексобразование, гидратация, ассоциация и др.), коэффициент распределения связан с концентрацией спирта *нелинейной* зависимостью, содержащей неизвестные или определенные с недостаточной точностью постоянные, и теоретический расчет равновесного распределения практически невозможен. С другой стороны, расчет по данным растворимости или равновесия пар - жидкость (по коэффициентам активности) двухкомпонентных систем по методике, описанной в книге Р. Трейбала [5], очень трудоемок и неточен. Поэтому в настоящей работе равновесное распределение спиртов $C_4 - C_6$, представляющих интерес с точки зрения использования их в качестве присадки, повышающей экстрагирующие свойства растворителя, определялось опытным путем.

В опытах по определению равновесного распределения спиртов 1000 мл дистиллированной воды и 55 - 120 мл смеси диизопропилового эфира или бутилацетата и спирта интенсивно перемешивалось при постоянной температуре ($\pm 1^\circ$) в течение 5 мин. После полного отстаивания фазы отделялись и анализировались на содержание спирта. Спирт в органической фазе определялся методом ацетилирования по Верлею, предварительно отогнав большую часть другого компонента растворителя. Для определения спирта в водной фазе из 500 мл водного слоя в колонне отгонялся водный азеотроп спирта, содержащий небольшое количество диизопропилового эфира и бутилацетата. Количество спирта в азеотропе определялось с учетом поправки на растворимость его в воде. Как правило, расхождения в балансе спирта не превышали $\pm 3\%$.

Функциональная зависимость между концентрациями спирта в органической и водной фазах в общем случае (с учетом протекающих физико-химических процессов) выражается в виде степенного ряда. Такие зависимости, как правило, приближенно можно описывать простыми логарифмическими уравнениями. В настоящей работе найдено, что данные межфазового распределения всех изученных спиртов хорошо подчиняются общеизвестной формуле Нернста - Шилова, которую в логарифмической форме можно написать

$$\lg C_{\text{орг.}} = n \lg C_{\text{орг.}} - \lg k, \quad (I)$$

где $C_{\text{орг.}}$ и $C_{\text{вод.}}$ - концентрация спирта, соответственно в органической и водной фазе, вес.%,
 n и k - постоянные, характеризующие данную систему.

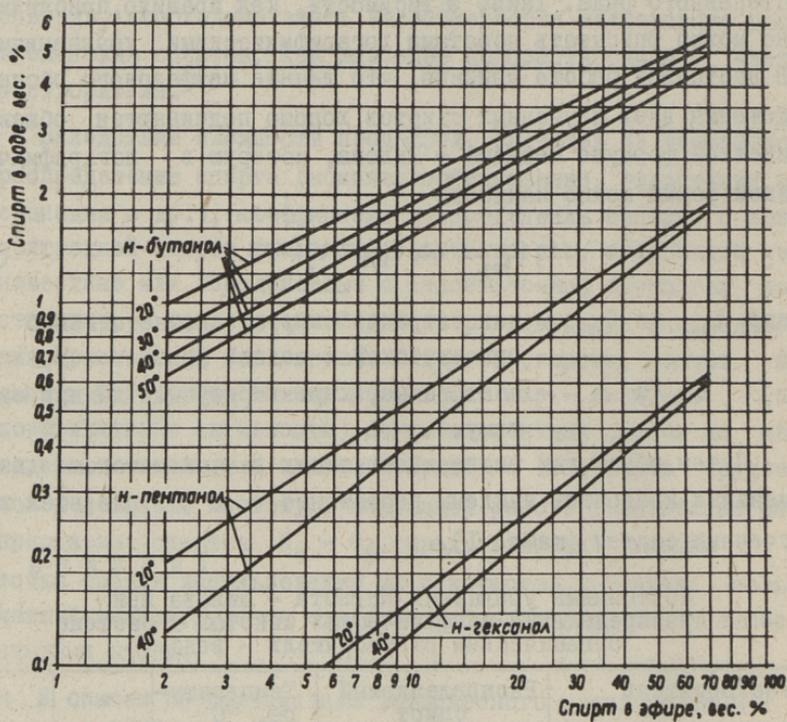
Путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов найдены постоянные n и k для всех изученных систем (табл. I).

Т а б л и ц а I-

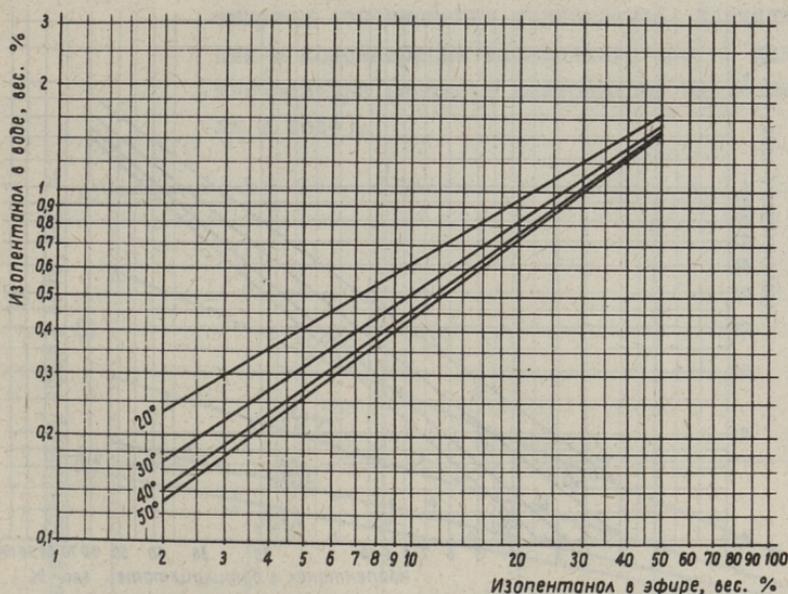
Постоянные уравнения Нернста - Шилова при распределении алифатических спиртов в системе органический растворитель - вода

| Растворитель | Распределяемый спирт | Температура, °C | k | n |
|---------------------------------------|----------------------|-----------------|-------|-------|
| Д и и з о п р о п и л о в ы й э ф и р | н-бутанол | 20 | 1,42 | 0,488 |
| | | 30 | 1,82 | 0,531 |
| | | 40 | 2,09 | 0,550 |
| | | 50 | 2,35 | 0,553 |
| | н-пентанол | 20 | 8,20 | 0,641 |
| | | 40 | 13,9 | 0,755 |
| | | 20 | 6,50 | 0,600 |
| | | 30 | 9,70 | 0,690 |
| | изопентанол | 40 | 12,3 | 0,740 |
| | | 50 | 14,5 | 0,749 |
| | | 20 | 36,4 | 0,739 |
| | | 40 | 53,0 | 0,815 |
| Б у т и л - а ц е т а т | изопентанол | 20 | 11,25 | 0,735 |
| | | 30 | 17,0 | 0,808 |
| | | 40 | 24,4 | 0,876 |
| | | 50 | 29,5 | 0,910 |

На основании их составлены номограммы межфазового распределения спиртов (фиг. 1-3). Как правило, расхождения в кон-



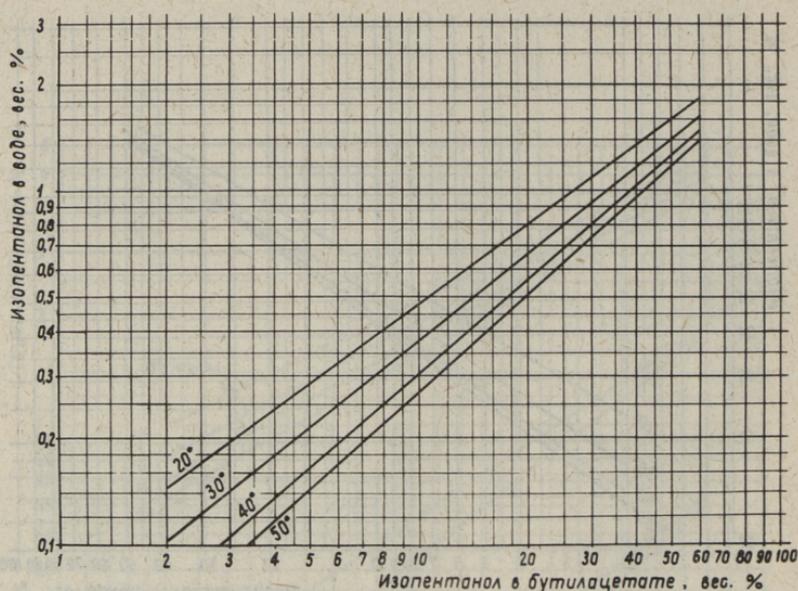
Фиг. 1. Номограмма распределения спиртов нормального строения в системе диэтиловый эфир - вода



Фиг. 2. Номограмма распределения изопентанола в системе
диизопропиловый эфир - вода

концентрации спирта в воде, определенной опытным путем и по номограммам, не превышают 0,05% (для бутанола 0,1%), что вполне достаточно для технических расчетов.

Приведенные данные показывают, что увеличение концентрации спирта в растворителе приводит к увеличению его коэффициента межфазового распределения для всех систем ($n < 1$). Коэффициент распределения значительно зависит от числа углеродных атомов в молекуле спирта, но сравнительно мало зависит от ее строения. Как правило, с увеличением температуры склонность спиртов переходить в водную фазу уменьшается. При прочих равных условиях бутилацетат способствует лучшему задерживанию спиртов в органической фазе, чем диизопропиловый эфир.



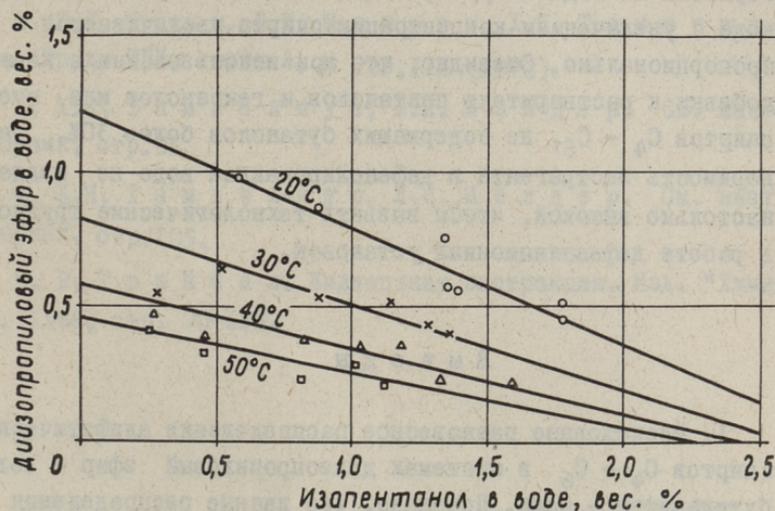
Фиг. 3. Номограмма распределения изопентанола в системе бутил-ацетат - вода

С другой стороны присутствие в системе спирта должно определенным образом влиять и на растворимость другого компонента растворителя. Для получения представления о взаимном влиянии составных частей растворителя в некоторых сериях опытов равновесная водная фаза анализировалась на содержание эфира. При этом выяснилось, что в присутствии в системе спирта наблюдается своеобразное вытеснение эфира из воды (фиг. 4).

В системах, где роль сопряженной растворимости компонентов растворителя незначительна, общее количество органических веществ в воде можно найти из условия насыщения воды растворителем

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1, \quad (2)$$

где α и α_2 - т.н. степень насыщения воды, соответственно, диизопропиловым эфиром (бутилацетатом) и спиртом (соотношение равновесной концентрации и концентрации насыщенного при данной температуре раствора компонентов растворителя в воде).



Фиг. 4. Зависимость концентрации диизопропилового эфира от концентрации изопентанола в водной фазе, равновесной с органической

Для исследованных систем указанная закономерность соблюдается с достаточной для технических расчетов точностью (для концентрации эфира в воде расхождения опытных точек с расчетными данными, как правило, не превышают 0,10–0,15%). Для каждой системы может быть составлен аналогичный с фиг.4 график, на котором точки пересечения прямых с осью концентрации спирта соответствуют концентрации насыщенного при данной температуре водного раствора спирта.

Результаты настоящей работы показывают, что в трехкомпонентных системах диизопропиловый эфир (или бутилацетат) — спирт — вода спирты растворяются в воде значительно меньше, чем в условиях насыщения воды только спиртом. В облас-

ти концентрации спирта в органической фазе, обеспечивающей достаточное усиление экстрагирующих свойств растворителя (до 25 вес.%), концентрация спирта в воде не превышает: бутанола - 3,5%, пентанолов - 1,1%, гексанола - 0,3%. Вследствие частичного вытеснения другого компонента растворителя из воды спиртом, общее количество растворителя в воде с увеличением концентрации спирта увеличивается непропорционально. Очевидно, что при использовании в качестве добавки к растворителю пентанолов и гексанола или смесей спиртов $C_4 - C_6$, не содержащих бутанолов более 30%, растворимость экстрагента в дефеолированной воде не является настолько высокой, чтобы вызвать технологические трудности в работе дефеоляционных установок.

В ы в о д ы

1. Исследовано равновесное распределение алифатических спиртов $C_4 - C_6$ в системах диизопропиловый эфир - вода и бутилацетат - вода. Показано, что данные распределения хорошо подчиняются уравнению Нернста - Шилова. Определены постоянные уравнения для исследованных систем. Составлены номограммы для определения концентрации спиртов в воде при любой концентрации их в органической фазе.

2. Во всех системах при увеличении концентрации спирта в растворителе увеличивается и его коэффициент распределения ($n < 1$). С увеличением температуры склонность спиртов переходить в водную фазу уменьшается.

3. Присутствие в системе спирта вызывает вытеснение диизопропилового эфира или бутилацетата из воды. При этом общее количество растворителя в воде определяется условием постоянства суммы степеней насыщения воды отдельными составляющими растворителя.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.И. Турский, И.В. Филиппов. Очистка производственных сточных вод. Изд. "Химия", М., 1967, стр. 106-109.

2. Ю.Х. Марк, Л.И. Мёлдер, Х.Я. Тамвелиус. Труды ТПИ, серия А, № 283, III (1970).

3. Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мёлдер. См. наст. сборник, стр.93.

4. Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мёлдер. См. наст. сборник, стр.105.

5. Р. Трейбал. Жидкостная экстракция. Изд. "Химия" М., 1966, стр. 70-138.

J. Mark, L. Mölder

An Investigation in the Partition of Alcohols
between Water and Organic Solvents

S u m m a r y

In this paper the partition of several alcohols (C_4-C_6) in systems diisopropyl ether - H_2O and butyl acetate - H_2O at different conditions is studied. The using of mixed solvents containing alcohols for the extraction shows that the presence of an organic solvent considerably reduces the solubility of alcohols in water.

The nomographs for calculating the solubility of alcohols in water are presented.

С о д е р ж а н и е

Стр.

1. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйборн. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений (Сообщение III). Исследование гетерогенного каталитического окисления пропана на катализаторе VO_2 3
2. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйборн. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений (Сообщение IV). Исследование каталитического окисления гексана на катализаторе VO_2 в газовой фазе. II
3. Х.Т. Раудсепп, И.Р. Эйборн. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений (Сообщение V). Исследование газофазного каталитического окисления 2,2,4-триметилпентана на двуокиси ванадия. 23
4. Х.Т. Раудсепп, М.Д. Миккал, Л.Х. Раудсепп-Олм. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений (Сообщение VI). Исследование катализаторов окисления углеводородов в газовой фазе. 35
5. Х.Т. Раудсепп, Х.М. Уйбопуу. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводородов и кислородных соединений (Сообщение VII). Исследование каталитического окисления пропанола кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия. 45

6. Х.Т. Раудсепп, Х.М. Уйбопуу. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводов и кислородных соединений (Сообщение УШ). Исследование каталитического окисления изопропанола кислородом воздуха в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия . 55
7. Х.Т. Раудсепп, Х.М. Уйбопуу. Исследование каталитической окислительной деструкции углеводов и кислородных соединений (Сообщение IX). Исследование каталитического окисления ацетона и этилацетата в газовой фазе на катализаторе двуокиси ванадия. 63
8. Х.А. Карик. Окисление ароматических соединений применением четырехоксида рутения 71
9. А.Я. Аарна, К.Р. Кийслер, Ю.Ф. Вабаоя. Определение содержания воды в диметилмочевине методом К. Фишера. 77
10. А.А. Суурталь, Х.Т. Раудсепп. Исследование методов синтеза эфиров фенолформальдегидных смол (Сообщение Ш). Получение виниловых эфиров одноатомных фенолов сланцевой смолы. . . 81
11. Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер. Исследование экстрагирующей способности смешанных спирто-содержащих растворителей (Сообщение П). . . 93
12. Х.Я. Тамвелиус, Л.И. Мэлдер. Исследование экстрагирующей способности смешанных спирто-содержащих растворителей (Сообщение Ш). . . 105
13. Ю.Х. Марк, Л.И. Мэлдер. Исследование распределения алифатических спиртов между фазами воды и органического растворителя. 115



СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХХУ
(технология органических веществ Ш)

Таллинский политехнический институт

Редактор Х. Силланд

Техн. редактор Г. Гришина

Сборник утвержден коллегией Т р у д о в ТПИ
12/У1 1970 г.

Сдано в набор 10/У11 1970. Подписано к печати
26/1X 1970. Бумага 60x90/16. Печ. л. 8,0+ при-
лож. 0,75. Уч.-изд. л. 6,56. Тираж 400. МВ-08677.
Зак. №547

Ротапринт ТПИ, Таллин, Коскла, 2/8. Цена 66 коп.

Цена 66 коп.