

Введение В настоящее время процессы окисления углеводородов в нашей стране в объемах промышленного производства представлены исключительно окислением этилбензола в процессе совместного производства стирола и пропиленоксида и окислением изопропилбензола в процессе совместного получения ацетона и фенола. Вместе с тем можно выделить ряд факторов в пользу развития процессов окисления: во-первых, получение очень широкого спектра промежуточных и целевых продуктов, мономеров для производства полимеров; во-вторых, богатой сырьевой базой, практически все углеводороды способны вступать в реакции окисления; в третьих, доступностью основного окислительного агента - кислорода воздуха. Окисление углеводородов молекулярным кислородом изначально осуществлялось в газовой фазе при высоких температурах процесса. В монографии [1] приведены принципиальные технологические схемы газофазного окисления парафинов в спирты, альдегиды, кетоны и кислоты, показано, что в качестве промежуточных продуктов образуются гидроперекиси. Согласно теории Баха и Энглера [2], именно перекиси являются первичными продуктами окисления, а при дальнейшем развитии процесса они превращаются в конечные, более стабильные продукты. Относительная легкость образования перекисей связана с тем, что для этого необходимо разорвать лишь одну связь в молекуле кислорода. При образовании любого другого кислородсодержащего продукта требуется разорвать две связи в молекуле кислорода (118 ккал/моль), что делает такие элементарные акты достаточно затруднительными. Логическое развитие перекисная теория процессов окисления получила в трудах академика Н. Н. Семенова. Им была создана широко известная в настоящее время теория цепных реакций с вырожденными разветвлениями. Следующим этапом в развитии теории и практики окисления углеводородов явились исследования этого процесса в жидкой фазе. Большой экспериментальный материал по кинетике окисления органических веществ свидетельствует о том, что процессы окисления углеводородов в жидкой фазе, также как и в газовой, относятся к классу цепных вырожденно-разветвленных реакций. Благодаря тому, что плотность жидкой фазы значительно превосходит плотность газовой фазы, жидкофазное окисление протекает с большими скоростями и при более низких температурах. Это обусловлено, в частности большей концентрацией окисляемого вещества, значительным уменьшением скорости обрыва цепи вследствие затруднения диффузии свободных радикалов к стенке, более благоприятными условиями для накопления гидроперекисей в силу уменьшения их гетерогенного распада. В настоящее время основные закономерности жидкофазного окисления достаточно хорошо изучены. Значительный вклад в создание современной теории окисления углеводородов в жидкой фазе внес Н. М. Эммануэлем [2, 3]. Большой практический интерес к процессу получения органических гидропероксидов вызвало открытие и развитие процесса селективного

эпоксицирования олефинов органическими гидроперекисями с применением в качестве катализаторов производных металлов переменной валентности [4, 5]. Как весьма перспективное направление развития производства окисей и ненасыщенных углеводородов для производства полимерных продуктов рассматривается сочетание процессов окисления углеводородов с эпоксицированием олефинов. В частности, окисление изобутана до гидропероксида трет-бутила (ГПТБ) может рассматриваться как одна из начальных стадий процессов получения изобутилена, изопрена, пропиленоксида – важных крупнотоннажных нефтехимических продуктов. Экспериментальная часть Исследование процесса окисления изобутана осуществляли в периодическом режиме с использованием реактора-автоклава, представляющего собой толстостенный металлический сосуд цилиндрической формы вместимостью 350 см³, выполненный из нержавеющей стали. Аппарат оборудован рубашкой для подачи теплоносителя, манометром, карманом для термодпары, вентилем для аварийного стравливания, сифонной трубкой и вентилем точной регулировки для отбора проб реакционной массы. Загруженный реактор для перемешивания закрепляли на встряхивающем устройстве, температуру поддерживали подачей теплоносителя из термостата в рубашку реактора. За начало времени реакции принимали момент достижения реакционной смесью температуры, отличающейся от заданного значения не более чем на 1°С. Отбор проб газовой фазы осуществляли в медицинский стеклянный шприц, пробы жидкой фазы отбирали в пенициллиновые склянки, помещенные в металлические контейнеры, из пробоотборного штуцера через иглу. На хроматографе «Кристалл-5000 Люкс» проводили анализы: состава С4-фракции с использованием капиллярной колонки длиной 60 м, диаметром 0,32 мм с нанесённой фазой Al₂O₃/Na₂SO₄; оксидат анализировали на капиллярной колонке длиной 50 м, диаметром 0,2 мм с нанесенной фазой WAX 52. Измерения концентрации кислорода выполняли на хроматографе ЛХМ-8 МД с использованием насадочной колонки, заполненной NaX. Концентрацию ГПТБ определяли методом, основанным на взаимодействии пероксидных соединений подкисленным раствором йодида калия с выделением йода и последующим титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата натрия. Массовую долю кислот определяли в расчете на уксусную кислоту титрованием реакционной смеси спиртовым раствором гидроксида калия. Эксперименты проводили в периодическом режиме однократной загрузки в реактор изобутана и азотно-кислородной смеси, с концентрацией кислорода 30,5 % об. с использованием в качестве растворителя н-бутанола по ГОСТ 6006, осушенного (содержание влаги 0,13 % мас) и водного (содержание влаги 11,9 % мас) трет-бутанола (ТБС). Массовое соотношение изобутан : растворитель – 70 : 30, температура реакции 125 °С, начальное давление 60 кгс/см², время реакции 6 часов. Результаты и их обсуждение В предварительных опытах по окислению

изобутана без использования растворителя было определено, что концентрация ГПТБ в оксидате может достигать достаточно высоких значений – более 50 % мас., при содержании кислот на уровне 3-4 % мас. Однако конверсия изобутана оставалась невысокой, выход ГПТБ от теоретического не превышал 2,25 % за 3 часа синтеза. В целях исключения чрезмерного концентрирования ГПТБ в оксидате и снижения кислотообразования в процессе окисления были опробованы варианты использования растворителей. На начальном этапе рассмотрено использование бутилового и трет-бутилового спиртов. Испытание возможности использования водного раствора ТБС было обусловлено тем, что водные растворы трет-бутанола имеются на ряде производств ОАО «Нижнекамскнефтехим». Как показали результаты исследований, максимальная скорость расходования кислорода наблюдалась в среде н-бутанола: уже через 4 часа реакции достигается практически полное исчерпывание кислорода в реакционной смеси. Зависимости изменения концентрации кислорода от времени представлены на рис.1. Однако, селективность реакции в этом случае очень мала, концентрация ГПТБ составляет всего 1,3 % мас (рис.2) в то время как количество кислот достигает 5,03 % мас. Очевидно, это связано с высокой скоростью окисления самого бутанола с образованием продуктов глубокого окисления – кислот. Рис.1 - Изменение концентрации кислорода в опытах с различными растворителями 1 – ТБС тов., 2 – ТБС осуш., 3 – н-бутанол Рис.2 – Содержание целевых и побочных продуктов реакции в присутствии различных растворителей 1 – ТБС тов., 2 – ТБС осуш., 3 – н-бутанол Скорость расходования кислорода в случае использования товарного ТБС значительно ниже по сравнению с безводным трет-бутанолом (рис.1), то есть присутствие воды ингибирует процесс окисления, при этом ухудшается и селективность процесса, увеличивается выход побочных продуктов кислот, метанола и ацетона. Так же для всей серии экспериментов необходимо отметить, что зависимости изменения концентрации кислорода во времени имеют два четко выраженных прямолинейных участка, характеризующихся различной скоростью протекания реакции. Вначале наблюдается некоторый индукционный период, затем по мере накопления в реакционной смеси ГПТБ индукционный эффект исчезает и скорость реакции возрастает. То есть для устранения или уменьшения индукционного периода необходимо предварительное введение в исходную реакционную смесь инициатора. На рис.3 показаны диаграммы снижения концентрации кислорода для опытов с инициатором и в его отсутствии. В качестве инициатора в исходную реакционную смесь вводили дополнительно ГПТБ в количестве 2,7 % мас. Рис.3 - Изменение концентрации кислорода в опытах в присутствии безводного ТБС 1 – без ГПТБ, 2 – в присутствии ГПТБ Так диаграмма, характеризующая изменение концентрации кислорода в присутствии инициатора (2), имеет вид прямой на всем протяжении эксперимента, что свидетельствует об отсутствии индукционного периода

реакции. Как следствие в два раза сокращается время полного расходования кислорода. Заключение Таким образом, представленные исследования показали, что введение в реакционную среду реагентов, не относящихся к целевым продуктам реакции, способствует существенному ухудшению показателей процесса окисления изобутана. В целях обеспечения более безопасных условий проведения процесса и исключения чрезмерного концентрирования ГПТБ, реакцию целесообразно проводить в условиях меньшей конверсии изобутана или в присутствии безводного трет-бутанола в качестве разбавителя. Предварительное введение в реакционную систему инициатора позволяет исключить индукционный период и, как следствие, увеличить скорость реакции.