

Окисление метана с 3-13 % O₂ при 350 °С, 15-20 МПа на медном или серебряном катализаторе позволяет достичь 75 %-ной конверсии его в метиловый спирт (конверсия метана ≈ 5 %).

В промышленной практике окисление алканов в газовой фазе ведут в условиях значительного избытка углеводорода без катализаторов под давлением при 330-370 °С. Затем продукты окисления быстро охлаждают (закалка), впрыскивая воду. Кислородсодержащие соединения абсорбируются водой, а непрореагировавшие углеводороды возвращают в цикл окисления. Соотношение углеводорода и воздуха существенно изменяет выход целевых продуктов (табл. 7.7). Концентрация кислорода составляет 4-5 %.

Таблица 7.7
Состав продуктов окисления пропана при 275 °С, %

Продукт	Объёмное соотношение пропан:воздух				
	1 : 20	1 : 15	1 : 3,6	1 : 1,25	1 : 0,15
1	2	3	4	5	6
Альдегиды	12,5	6,6	12,0	16,1	16,7
Спирты	17,3	25,7	23,0	33,1	34,5
Изопропиловый спирт	2,7	6,9	5,2	5,2	14,4
Ацетон	1,2	1,4	1,3	0,3	7,4
Кислоты	13,9	13,4	15,2	8,9	12,5
Всего продуктов конденсации	47,6	56,0	56,7	63,6	85,5
Диоксид углерода	31,5	25,0	22,1	10,5	6,5
Оксид углерода	20,9	19,0	21,2	25,9	8,0

Снижение температуры окисления увеличивает выход кислородсодержащих соединений, но при этом резко уменьшается скорость реакции. Увеличение давления приводит к возрастанию скорости окисления и выхода спиртов. Время пребывания реакционной смеси в реакционной

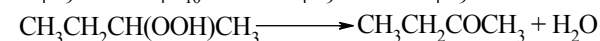
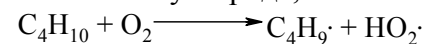
зоне 1,0-1,5 с. При увеличении времени пребывания, выход кислородсодержащих соединений снижается за счёт более интенсивного образования диоксида углерода.

Окисление бутана и бензинов

Окисление бутана в промышленных условиях осуществляют в растворе уксусной кислоты в присутствии кобальтовых или марганцевых солей (0,3 % катализатора) при 165-200 °С и 6-8 МПа при непрерывной подаче реагентов. Из 100 ч. (по массе) бутана получается около 80-100 ч. уксусной кислоты, 12,6 ч. метилацетата, 7,6 ч. этилацетата и 6,6 ч. метилэтилкетона. В меньших количествах образуются ацетон, ацетальдегид, диацетил, бутилацетат, муравьиная кислота, метиловый, этиловый, бутиловый спирты и бифункциональные соединения.

На примере окисления бутана показано, что с использованием газового инициирования (1 % NO₂) можно осуществить окисление охлажденных газов при температуре несколько ниже критической (153 °С, давление 0,3-0,6 МПа).

Механизм образования продуктов окисления бутана определяется двумя направлениями реакции продолжения цепи: взаимодействием RO₂· с бутаном и распадом RO₂· с образованием продуктов, содержащих в молекуле меньшее число атомов углерода, чем в исходной молекуле:



Ацетальдегид сразу же окисляется до уксусной кислоты.

Для пероксидного радикала C₄H₉OO· возможен распад с образованием ацетальдегида, ацетона, метилового и этилового спиртов. Метилацетат и этилацетат образуются в результате этерификации соответствующих спиртов уксусной кислотой: