

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р  
И Н С Т И Т У Т   Х И М И Ч Е С К О Й   Ф И З И К И

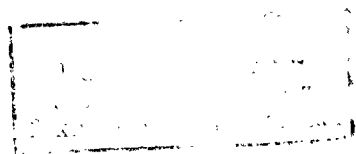
547.21  
0.50

**О К И С Л Е Н И Е  
У Г Л Е В О Д О Р О Д О В  
В   Ж И Д К О Й  
Ф А З Е**

СБОРНИК СТАТЕЙ

Под редакцией  
члена-корр. АН СССР  
Н. М. ЭМАНУЭЛЯ

73938



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Москва—1959



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Окисление углеводов — проблема большого теоретического значения и огромной народнохозяйственной важности. Изучение кинетики и химизма окисления углеводов расширяет границы цепной теории, обогащая ее открытием новых свойств и особенностей сложных цепных реакций. Тем самым цепная теория выходит из рамок изучения сравнительно узкого круга простых модельных цепных реакций и начинает плодотворно применяться к анализу процессов, происходящих в сложных химических системах. Основопологающей теорией развития процессов окисления углеводов является широко известная теория цепных реакций с вырожденными разветвлениями, созданная академиком Н. Н. Семеновым свыше четверти века назад. Эта теория позволяет понять причины замедленного развития цепной лавины, причины медленного нестационарного, автоускоряющегося режима протекания процесса окисления углеводов.

Существование вырожденных разветвлений и обусловленных ими свойств медленных цепных разветвленных реакций представляет собой весьма благодарную основу для развития новых принципов управляемого (регулируемого) осуществления реакций окисления. Наряду с наличием вырожденных разветвлений реакции окисления углеводов характеризуются и многими другими усложнениями классической схемы развития цепного процесса. К этим усложнениям прежде всего относятся явления макроскопической стадийности при окислении углеводов и, особенно, наличие разделяющихся во времени макроскопических стадий. Макроскопические стадии — это совокупности разнообразных элементарных стадий с участием свободных радикалов, промежуточных веществ, исходных и конечных продуктов реакции. Решение задачи установления химического механизма окисления углеводов предусматривает как детальное изучение элементарных актов взаимодействия активных центров цепных реакций (свободных радикалов и атомов) с разнообразными молекулами, так и исследование макроскопических закономерностей. Перед учеными открывается широкая область научного творчества над изучением химических систем, представляющих практический интерес.

Цепная теория процессов окисления углеводов, являющаяся логическим развитием перекисной теории процессов окисления академика А. Н. Баха, служит надежной основой для успешного проникновения в эту область. С этой точки зрения нельзя признать оправданным мнение, высказанное известным английским физико-химиком Райдилом, что «в области процессов окисления мы до сих пор плаваем в морях, не нанесенных на карты». (Вступительная речь на ежегодном собрании Фарадеевского общества, посвященном проблеме окисления. Лондон, 1946.)

Не менее значительными являются перспективы практического применения процессов окисления углеводов. Окисление углеводов—

это прямой путь получения мономеров для промышленности искусственного волокна, пластических масс, искусственного каучука; это простой способ получения моющих средств, высококачественных селективных растворителей и многих других ценных химических продуктов. В соответствии с решением XXI съезда партии в значительной мере возрастет объем и номенклатура химических продуктов, которые будут получать путем окисления углеводов. Химики, в частности, работающие в области изучения процессов окисления, должны внести существенный вклад в разработку наиболее эффективных принципов осуществления соответствующих технологических процессов. Для этого прежде всего необходимо объединение усилий химиков-ученых и инженеров, работающих в различных научно-исследовательских учреждениях, в заводских лабораториях и на заводах в разных городах СССР. Назрела настоятельная необходимость в той или иной форме обобщить многолетний опыт большого коллектива химиков, занятых разработкой проблемы окисления углеводов.

Настоящий тематический сборник как раз и преследует такую цель. При подборе материала мы стремились представить по возможности все направления разработки проблемы как в научном, так и в прикладном аспектах. Авторы статей выступают в этом сборнике со своими идеями и конкретными результатами.

Статья Н. М. Эмануэля содержит общую характеристику цепного процесса окисления углеводов и описание различных принципов стимулирования медленных цепных разветвленных реакций. Явления, которыми сопровождается протекание реакции окисления, включающие в своем механизме макроскопические стадии, рассматриваются с точки зрения использования их для целей управления химическим процессом.

З. К. Майзус в кинетическом аспекте анализирует вопрос о роли перекисей в процессах жидкофазного окисления. Собранные в этой работе факты свидетельствуют о том, что скорость низкотемпературного жидкофазного окисления углеводов определяется скоростью распада промежуточных перекисных соединений. Если элементарные реакции, составляющие химический механизм цепных реакций в газовой фазе, в ряде случаев установлены и изучены, то для жидкофазных реакций окисления эта работа еще только начинается.

Д. Г. Кнорре посвятил свою статью рассмотрению некоторых элементарных стадий жидкофазного окисления углеводов. Эта работа должна привлечь внимание исследователей к проблеме установления детального механизма реакций окисления в жидкой фазе.

Е. Т. Денисов на основе теории цепных реакций с вырожденными разветвлениями рассматривает вопрос о зависимости длины неразветвленной цепи от концентрации продуктов окисления, накапливающихся в реагирующей смеси. Это дает возможность понять ряд явлений, наблюдающихся при окислении углеводов в жидкой фазе: самоторможение, спрямление кинетических кривых и увеличение эффективной энергии активации при понижении температуры, протекание цепной вырожденно-разветвленной реакции по кинетическому закону цепного неразветвленного процесса и др.

Большой интерес представляет работа Е. Т. Денисова, посвященная вопросу действия ингибиторов на цепные вырожденно-разветвленные реакции. Ингибиторы цепных реакций окисления находят самые разнообразные применения, поэтому создание теоретических основ их действия представляет собой весьма важную задачу.

К. И. Иванов и Е. Д. Вилинская весьма широко характеризуют особенности действия замедлителей на кинетику автоокисления углеводов

родов. Авторы рассматривают действие различных замедлителей автоокисления углеводородов нефтяных масел при добавлении их до начала опыта, а также на различных стадиях развития процесса окисления.

Анализу вопроса о химическом механизме действия ингибиторов на процессы окисления углеводородов в жидкой фазе посвящена статья С. Р. Рафикова и Б. В. Суворова. Таким образом, проблема действия ингибиторов в цепных реакциях окисления интенсивно разрабатывается рядом ученых как в теоретическом, так и в экспериментальном планах.

Выяснение кинетического поведения многочисленных продуктов окисления наиболее доступно при использовании метода меченых атомов. Примером, иллюстрирующим возможности этого метода, служит статья И. В. Березина, Л. Г. Березкиной и Т. А. Носовой, в которой излагаются результаты изучения промежуточных реакций жирных кислот и эфиров при жидкофазном окислении парафина. Многие исследователи посвящают свои работы изучению конкретных реакций окисления в жидкой фазе как в присутствии инициаторов, так и при использовании различных способов стимулирования процесса окисления.

В статье В. Я. Шляпникова и Н. М. Эмануэля рассматривается комбинированное воздействие на процесс окисления 2,7-диметилгектана солей металлов переменной валентности и фотоиницирования. Добавки солей металлов играют роль фотоинициаторов. Авторы обнаружили ускорение реакции, обусловленное фотолизом стеаратов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , и доказали образование свободных радикалов в процессе фотолиза, которые и обуславливают наблюдаемое на опыте ускорение окисления.

Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопосок и В. Н. Рейх в своей работе показывают, что окислительно-восстановительные системы, широко применяющиеся для инициирования низкотемпературных полимеризационных процессов, могут быть успешно использованы также для инициирования реакций окисления.

Работа Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэля посвящена рассмотрению кинетики и химизма новой интересной реакции окисления *n*-бутана в сжиженном состоянии при температурах и давлениях, близких к критическим. В качестве главных продуктов реакции образуются уксусная кислота и метилэтилкетон.

Интересные опыты, проведенные при окислении циклогексана, катализированном стеаратом кобальта, описывает в своей работе Е. Т. Денисов. Основной вывод заключается в том, что характер воздействия катализатора изменяется по мере развития реакции. Такое изменение функции катализатора обуславливает разделение процесса на несколько последовательных макроскопических стадий.

В показательной форме двойственный характер воздействия на процесс жидкофазного окисления углеводородов добавок солевых катализаторов описан в работе Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукиной и Н. М. Эмануэля. Авторы открыли явление критической концентрации стеаратов металлов при окислении *n*-декана в жидкой фазе, которое обязано существованию наряду с инициирующей функцией также и обрывающей цепи функции катализатора.

Статья А. Н. Башкирова, В. В. Камзолкина, К. М. Сокова и Т. П. Андреева посвящена изложению результатов изучения процессов окисления индивидуальных парафиновых углеводородов (*n*-тридекан, *n*-пентадекан, *n*-гексадекан) в присутствии борной кислоты, с преимущественным образованием вторичных спиртов. Авторы выполнили свою работу с целью

установления особенностей механизма окисления углеводов, приводящих к образованию спиртов, и создания тем самым научных основ разработанного в Институте нефти АН СССР метода получения спиртов жирного ряда, прямым окислением парафиновых углеводов.

Стремясь подойти к разработке эффективного способа окислительной переработки реального нефтяного сырья — парафинистого дистиллята, Б. К. Зейналов и его сотрудники проводят систематические исследования различных индивидуальных углеводов. В работе Б. К. Зейналова и В. С. Лейхаха, помещаемой в настоящем сборнике, рассматривается кинетика и химизм окисления н. гексадекана при различных условиях проведения реакции.

П. Г. Сергеев и Л. А. Иванова при окислении олефинов (гексенов) пришли к выводу, что процесс может быть направлен на получение спиртов.

В обстоятельной работе А. И. Камневой и Е. С. Панфиловой рассматривается вопрос о механизме автоокисления циклогексена, и обсуждаются пути образования циклогексенола. Авторы приходят к выводу, что основным продуктом реакции является гидроперекись циклогексена. В дальнейшем ходе процесса гидроперекись распадается с образованием циклогексенона и воды, а также полимеризуется, давая димеры и тримеры гидроперекиси.

Жидкофазное окисление жирно-ароматических углеводов рассматривается в статье В. В. Федоровой. Окисление жирно-ароматических углеводов представляет значительный интерес для теории и практики. Хорошо известно, что гидроперекись изопробилбензола является основным промежуточным продуктом при промышленном получении фенола и ацетона. В. В. Федорова изучила процессы окисления ряда жирно-ароматических углеводов, описала выделение полученных при этом гидроперекисей, сделала выводы о реакционной способности различных углеводов, а также сообщила о результатах применения гидроперекисей в качестве инициаторов полимеризации.

Ввиду важного практического значения гидроперекисей, получающихся при окислении жирно-ароматических углеводов, П. Г. Сергеев, Б. В. Кирьян и Б. И. Голованенко в своей статье рассматривают кинетику термического разложения этих гидроперекисей.

Интересное исследование окисления третичных углеводов в эмульсиях выполнили Р. В. Кучер, А. И. Юрженко и М. А. Ковбуз. Проведение процесса окисления в эмульсиях сопряжено с различными своеобразными особенностями и несомненно заслуживает дальнейшего изучения.

М. С. Эвентова пишет о своих исследованиях в области окисления углеводов ароматического ряда. Эти работы выполнены под углом зрения установления связей между строением ароматических и нафтеновых углеводов и их устойчивостью по отношению к действию кислорода при повышенной температуре.

Реакции автоокисления углеводов могут служить методом синтеза соответствующих гидроперекисей. Т. И. Юрженко, К. С. Григорьева, Н. В. Арефьев и М. Р. Виленская изложили результаты своих исследований в статье, посвященной описанию синтеза алкилированных гидроперекисей ряда 1,1-дифенилэтана.

Явление декарбоксилирования, сопровождающее процесс автоокисления смоляных кислот, описано в статье Н. И. Мицкевича и Т. И. Сороко. Авторы показали, что это явление характерно для процесса окисления всех смоляных кислот. Полученные результаты важны, в частности, для понимания химизма превращений смоляных кислот.

В статье В. В. Сараевой содержится описание опытов по изучению кинетики взаимодействия органических перекисей различного строения с ионом иода. Автор приходит к выводу, что изучение кинетики выделения иода индивидуальной перекисью позволяет осуществить ее идентификацию (наряду с количественным определением).

Важному методическому вопросу — количественным методам определения индивидуальных жирных кислот нормального строения, посвятила свою статью Л. К. Обухова. Ею были использованы методы хроматографирования на бумаге гидроксамовых производных кислот  $C_1$ — $C_4$  и метод перегонки с носителем метиловых эфиров кислот от  $C_5$  и выше.

Окисление твердых парафинов для получения синтетических жирных кислот имеет важное практическое значение. Этой проблеме посвящено несколько статей настоящего сборника. Прежде всего, эта статья члена-корреспондента АН СССР П. А. Мошкина, в которой рассматривается состав смесей синтетических жирных кислот, а также данные о нейтральных кислородсодержащих соединениях «вторых неомыляемых» продукта окисления парафина.

Кинетика окисления парафина на опытной 100-килограммовой установке Шебекинского комбината синтетических жирных кислот и жирных спиртов СЖК и ЖС описана в статье Н. К. Маньковской, Г. И. Москвиной и В. П. Кудряшовой.

Б. Н. Тютюнников и А. А. Перченко излагают результаты опытов по выяснению роли смеси окислов марганца в качестве ускорителя процесса окисления парафина кислородом воздуха.

Температурный режим и действие катализаторов в процессе окисления парафина в одноатомные жирные кислоты рассматривают в своей статье В. С. Варламов и А. И. Ильина.

Г. С. Петров и А. П. Григорьев в статье, посвященной получению кислот различного типа из солярового дистиллята, сообщают интересные данные по сульфированию солярового дистиллята, выделению сульфокислот, обработке кислого гудрона и др.

Весьма важному вопросу — окислению углеводородных топлив в условиях хранения — посвящена статья Я. Б. Черткова и В. Н. Зрелова. Авторы делают ряд практических выводов, касающихся условий хранения топлива, при которых окислительные процессы развивались бы лишь в минимальной степени.

В статье А. А. Гуреева и З. А. Саблиной рассматривается вопрос о роли металлов при окислении углеводородных топлив в жидкой фазе. Авторы сообщают, что транспорт, перекачка и хранение топлив неизбежно сопровождаются контактом их с самыми разнообразными металлами. Поэтому столь важной является проблема предотвращения ускоренного окисления топлив, обусловленного присутствием металлов.

Другой весьма важной задачей является изыскание эффективных способов подавления процесса окисления нефтяных моторных масел в условиях их эксплуатации, когда неизбежен постоянный контакт масла с металлами. Этот вопрос рассматривается в статье Б. В. Лосикова, П. П. Борисов, М. С. Эвентова и Г. Е. Семенидо также посвятили свою статью проблеме поведения смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания. Они рассмотрели влияние температуры и кислорода на окисление масла в объеме и в тонком слое.

Несомненно, что некоторые из направлений при составлении сборника нами все же были упущены, однако даже несмотря на это, можно составить себе представление о необычайно широких границах области

окисления углеводов в жидкой фазе и о ее огромной практической важности.

Для успешной разработки проблемы безусловно будут полезными не только публикация различных тематических сборников, но и систематическое проведение совещаний и конференций по данной проблеме (подобных совещанию по кинетике окисления углеводов в жидкой фазе, которое проходило в Москве 2—5 июля 1956 г.).

Хочется надеяться, что настоящий сборник послужит делу объединения усилий значительного отряда химиков, работающих в области окисления углеводов, и тем самым поможет решению важнейших теоретических и прикладных задач.

Член-корреспондент  
Академии наук СССР  
*Н. М. Эмануэль*



## ПРОБЛЕМА УПРАВЛЕНИЯ ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

*Н. М. Эмануэль*

*(Институт химической физики АН СССР)*

Огромное число исследований механизма сложных химических реакций направлено на поиски наиболее эффективных путей практического использования соответствующих процессов. Поэтому проблема управления химическим превращением является главной в химической кинетике.

Процессы окисления углеводородов, представляющие собой прямой путь для получения важнейших кислородсодержащих продуктов (органические кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, перекиси), являются одновременно весьма благодарным объектом для исследования механизмов сложных цепных реакций.

Согласно Н. Н. Семенову [1], окисление углеводородов относится к классу медленно развивающихся нестационарных цепных реакций. Нестационарный, автоускоряющийся характер развития процесса обусловлен наличием в механизме реакции элементарных стадий разветвления цепи.

Однако в отличие от быстрых цепных разветвленных реакций, заканчивающихся воспламенением, при медленном окислении углеводородов разветвления цепи происходят весьма редко, они как бы запаздывают по отношению ко времени развития основной цепи реакции окисления. Тем самым автоускорение процесса оказывается растянутым во времени. Подобный механизм делается возможным потому, что разветвления цепи при окислении углеводородов связаны с редкими процессами образования свободных радикалов за счет реакций промежуточных веществ молекулярного характера. Такие редкие реакции разветвления носят название «вырожденных» разветвлений. Ясно, например, что элементарная реакция распада промежуточной гидроперекиси  $ROOH$  с образованием двух радикалов  $RO\cdot$  и  $\cdot OH$  («вырожденное» разветвление) может осуществиться значительно позднее того, как оборвется цепь реакции окисления. Если речь идет о процессе окисления углеводородов в жидкой фазе (низкотемпературное окисление), то в настоящее время можно считать, что реакция имеет следующий химический механизм:

- 0)  $RH \rightarrow R\cdot$
- 1)  $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$
- 2)  $RO_2\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$  и т. д.
- 3)  $RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROOR + O_2$
- 4)  $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$

- 5)  $RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$
- 6)  $\cdot OH + RH \rightarrow H_2O + R\cdot$
- 7)  $ROOH + RH \rightarrow 2 ROH$
- 8)  $ROOH \rightarrow R_1COR_2 + H_2O$
- 9)  $ROH \rightarrow R_1COR_2$
- 10)  $R_1COR_2 \rightarrow \text{кислоты}$

Реакция зарождения цепи (0) дает начало цепи окисления в виде чередующейся последовательности реакций (1) и (2). Цепь окисления обрывается главным образом в результате реакции (3), которая представляет собой акт рекомбинации радикалов  $RO_2\cdot$ . По-видимому, квадратичный обрыв цепи является доминирующим для процесса в жидкой фазе, хотя в отдельных случаях не исключена возможность линейного обрыва.

Распад гидроперекиси  $ROOH$  на свободные радикалы  $RO\cdot$  и  $\cdot OH$  по реакции (4) представляет собой «вырожденное» разветвление, происходящее сравнительно редко (распад по перекисной связи  $-O-O-$  требует от 30 до 40 ккал/моль). Этим и обусловлен замедленный характер нарастания цепной лавины.

В результате процессов (5) и (6) радикалы  $RO\cdot$  и  $\cdot OH$  дают радикал  $R\cdot$  — один из основных радикалов цепи окисления. При распаде перекиси по реакциям (7) и (8) в системе образуются спирт и кетон; кроме того, кетон получается при окислении спирта по реакции (9).

Наконец, кетоны по реакции (10) дают кислоты (процесс идет с разрывом углеродного скелета молекулы). Само собой разумеется, что процессы (7), (8), (9) и (10) записаны суммарно. В действительности каждый из них представляет собой цепную реакцию, в ходе которой в системе возникают радикалы иного строения и иной реакционной способности, нежели радикалы  $R\cdot$  и  $RO_2\cdot$  основной цепи окисления. Все это чрезвычайно усложняет систему, и создается впечатление больших трудностей, с которыми сопряжены попытки воздействовать на процесс с целью его регулирования.

Этот вывод усугубляется еще и тем, что наши сведения об элементарных реакциях, составляющих химический механизм процесса, весьма недостаточны. В то же время следует иметь в виду, что макроскопический механизм окисления не столь уж сложен и в соответствии со сказанным может быть представлен в виде следующей системы макроскопических стадий:



По-видимому, среди этих стадий доминируют цепные реакции; однако, не исключена возможность и простых молекулярных превращений. Макроскопические стадии и продукты этих стадий (промежуточные и конечные вещества молекулярного характера) более доступны для изучения и поэтому их следует принимать во внимание, когда речь идет об управлении сложным процессом. Кинетическая обработка химического механизма низкотемпературного окисления углеводородов в жидкой фазе приводит к следующей временной зависимости для суммарного количества образующихся в результате реакции продуктов  $P$  (выгорание углеводородов при расчете не учитывалось).

$$P = \frac{k_2^2 k_4 [\text{RH}]^2}{k_3 k_p^2} (k_p t + 2e^{-\frac{k_p t}{2}} - 2),$$

где  $k_2, k_3, k_4$  — константы скорости реакций (2), (3) и (4),  
а  $k_p$  — суммарная константа скорости распада перекисей

$$k_p = k_4 + k_7 + k_8.$$

Вводя безразмерную концентрацию

$$\zeta = \frac{k_3 k_p^2 P}{k_2^2 k_4 [\text{RH}]^2}$$

и безразмерное время  $\tau = k_p t$ , получаем общее уравнение

$$\zeta = \tau + 2e^{-\frac{\tau}{2}} - 2.$$

Эта зависимость для начальных периодов в развитии процесса окисления приведена на рис. 1 (кривая 1). Отчетливо виден автоускоряющийся характер процесса. В начальный период это уравнение аппроксимируется формулой

$$P \simeq \frac{k_2^2 k_4 [\text{RH}]^2}{4k_3} t^2$$

или в безразмерных переменных  $\zeta \simeq \frac{\tau^2}{4}$ .

Расчет проведен в предположении, что концентрация активных центров является стационарной. Видно, что в этом случае период индукции практически отсутствует. В действительности же на опыте наблюдаются весьма значительные периоды индукции. Если при расчете учесть, что в самые начальные периоды развития реакции концентрация активных центров не является стационарной, то можно получить кинетические кривые с периодами индукции (рис. 1, кривая 2). При этом формула для периода индукции имеет вид:

$$\tau = \int_0^{\eta} \frac{dx}{\sqrt{x - \left(\frac{1}{2} - \omega_0\right) (1 - e^{-2x})}},$$

где  $\tau$  — величина периода индукции;  
 $\omega_0$  — скорость зарождения активных центров;  
 $\eta$  — величина концентрации перекиси;  
 $\tau, \omega, \eta$  — безразмерные величины.

В качестве примера на рис. 2 приведена кинетическая кривая образования уксусной кислоты при окислении н. бутана в сжиженном состоянии при  $145^\circ$  и  $50 \text{ атм.}$ , т. е. в реальном случае кинетическая кривая имеет S-образную форму (после периода начального ускорения наступает период постепенно уменьшающейся скорости окисления и в конце концов реакция останавливается).

С точки зрения практика, интересующегося получением продуктов окисления, период индукции является бесполезно затраченным временем и «снятие» этого периода входит в задачу управления процессом окисления.

В порядке сопоставления интересно отметить, что окисление углеводов в газовой фазе при повышенных температурах также развивается в соответствии с законом «вырожденно» разветвленных цепных реакций,

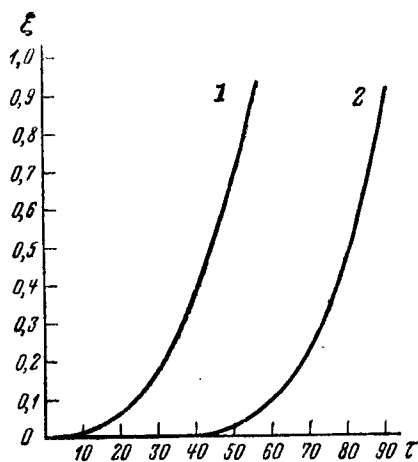


Рис. 1. Теоретические кинетические кривые накопления продуктов в цепной вырожденно-разветвленной реакции с квадратичным обрывом цепи:

1 — в предположении, что концентрация активных центров является стационарной; 2 — с учетом нестационарности концентрации активных центров в начальный период развития процесса

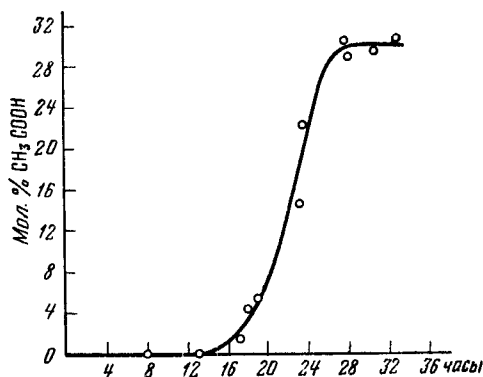


Рис. 2. Кинетическая кривая образования уксусной кислоты при окислении сжиженного н. бутана ( $145^{\circ}$ , 50 атм)

но существенно быстрее. На рис. 3 показана кинетическая кривая изменения давления (характеризует глубину выгорания углеводорода) для окисления пропана при  $265^{\circ}$  и давлении эквимолекулярной смеси пропана с кислородом 250 мм рт. ст. [2]. Отчетливо виден S-образный характер кинетической кривой. Период индукции существенно меньше. Он составляет

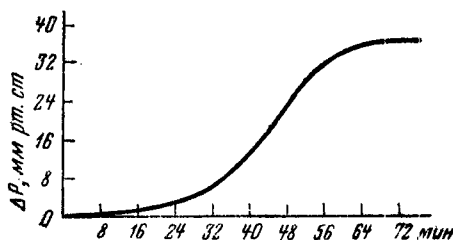


Рис. 3. Кинетическая кривая изменения давления в реакции окисления пропана при  $265^{\circ}$

Давление смеси  $C_3H_8 - O_2$  250 мм рт. ст.

около 10 мин. В действительности, при практическом использовании газофазного окисления углеводорода, химика не может удовлетворить и такая величина периода индукции. Дело заключается в том, что количество углеводорода в газовой фазе весьма мало и столь длительное пребывание его в реакционном сосуде до начала окисления совершенно не допустимо с точки зрения рационального использования аппаратуры. Наиболее простой способ снизить величину периода индукции заключается в повы-

шении температуры. Так, образование ацетальдегида при окислении пропана в условиях струи при 332° и 760 мм рт. ст. иллюстрируется кинетическими кривыми, приведенными на рис. 4. В этом случае период индукции составляет уже 2,5 сек. [3].

Повышение температуры при переходе от режима низкотемпературного жидкофазного окисления к высокотемпературному газофазному вводит в действие ряд элементарных процессов, с которыми можно было раньше не считаться. Во-первых, это реакция распада перекисного радикала  $RO_2^{\cdot}$  (до того как этот радикал смог образовать гидроперекись).

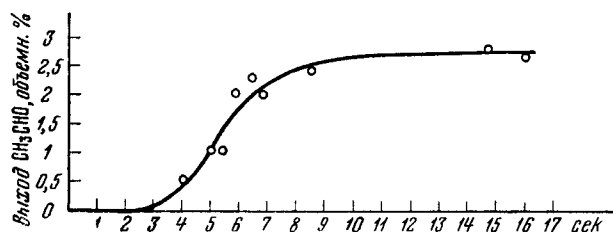
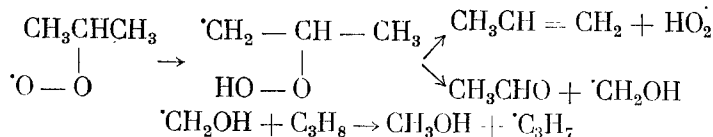


Рис. 4. Кинетическая кривая образования ацетальдегида в реакции окисления пропана в условиях струи при давлении 760 мм рт. ст. и 332°

Если речь идет об окислении пропана, то превращения изопробильного перекисного радикала могут быть представлены следующим образом (по схеме Семенова — Штерна [4]):



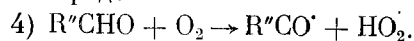
Радикал  $\text{C}_3\text{H}_7^{\cdot}$  снова включается в цепь окисления, а радикал  $\text{HO}_2^{\cdot}$ , как мало активный, погибает в результате процесса рекомбинации.

Рассмотренная схема включает реакции изомеризации гидроперекисного радикала и распад с образованием наблюдаемых на опыте продуктов окисления (ацетальдегид, метиловый спирт).

Во-вторых, в газовой фазе существенную роль играет процесс обрыва цепи на стенках реакционного сосуда (линейный обрыв). В соответствии со сказанным химический механизм газофазного окисления включает в себя следующую совокупность процессов:

- 0)  $\text{RH} \rightarrow \text{R}^{\cdot}$
- 1)  $\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^{\cdot}$
- 2)  $\text{RO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{R}'\text{O}^{\cdot} + \text{R}''\text{CHO}$
- 3)  $\text{R}'\text{O}^{\cdot} + \text{RH} \rightarrow \text{R}'\text{OH} + \text{R}^{\cdot}$  и т. д.

Разветвляющим агентом в этом случае являются, согласно В. Я. Штерну [4] и Н. С. Епиколопяну, Л. В. Кармиловой и А. Б. Набандяну [4], альдегиды, образующие новые активные центры при взаимодействии с кислородом



Кроме того, альдегид расходуется вследствие взаимодействия со свободными радикалами.

5)  $R^{\bullet}CHO + R^{\bullet} \rightarrow$  продукты реакции. Кинетическая обработка схемы приводит к формуле для концентрации продуктов реакции, имеющей в безразмерных концентрациях вид

$$\zeta = \frac{1 + \omega_0}{2} \tau + \frac{2}{1 + \omega_0} \ln \frac{\operatorname{ch} \left[ \left( \frac{1 + \omega_0}{2} \right)^2 \tau + \frac{1}{2} \ln \omega_0 \right]}{\frac{1 + \omega_0}{\sqrt{4\omega_0}}}$$

или, если  $\omega_0 \ll 1$  (иницирование идет преимущественно за счет альдегида, собственным инициированием можно пренебречь):

$$\zeta = \frac{\tau}{2} + 2 \ln \operatorname{ch} \left( \frac{\tau}{4} + \frac{1}{2} \ln \omega_0 \right) + 2 \ln \sqrt{4\omega_0}.$$

Здесь

$$\zeta = \frac{k_2}{k_5} P \text{ и } \tau = \frac{k_2 k_4 [O_2]}{k_6} t,$$

где  $P$  — концентрация продуктов реакции;  $k_2, k_4, k_5$  — константы скорости реакции (2), (4) и (5);  $k_6$  — константа скорости линейной гибели радикала  $RO_2^{\bullet}$ . При достаточно больших  $\tau$  это дает  $\zeta \cong \tau$ . Наоборот, при малых  $\tau$  получается участок с автоускорением. Это видно из того, что зависимость  $\zeta$  от  $\tau$  аппроксимируется функцией  $\zeta = \frac{\omega_0 \tau^2}{2}$ .

Если предполагать, что промежуточные продукты расходятся молекулярно, т. е. вместо реакции (5) ввести реакцию  $R^{\bullet}CHO \rightarrow$  продукты дальнейшего превращения, то для концентрации продукта  $\zeta$  получаем выражение

$$\zeta = \frac{\beta \omega_0}{\alpha - \beta} \left[ t + \frac{\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_1 t})}{\lambda_1 (\lambda_1 - \lambda_2)} - \frac{\lambda_1 (1 - e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_2 (\lambda_2 - \lambda_1)} \right].$$

Здесь  $\zeta = \frac{P}{[RH]}$  — т. е. относительная концентрация продуктов реакции,

$$\alpha = \frac{k_6}{k_7}, \quad \beta = \frac{k_2 k_4 [O_2]}{k_7^2},$$

$$\omega_0 = \frac{w_0}{k_4 [RH] [O_2]}$$

и

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2} [\alpha + 1 \pm \sqrt{(\alpha + 1)^2 - 4(\alpha - \beta)}].$$

Если  $\alpha > \beta$ , то  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  отрицательны. При этом  $\zeta$  при достаточно больших  $t$  становится равным

$$\zeta = \frac{\beta \omega_0}{\alpha - \beta} t,$$

т. е. устанавливается стационарная скорость окисления.

На начальном участке кривой имеется автоускорение, которое описывается уравнением

$$\zeta = \frac{\beta \omega_0}{2} t^2.$$

Если же  $\alpha < \beta$ , то одно из  $\lambda$  становится положительным.

$$\lambda = \frac{1}{2} [\sqrt{(\alpha + 1)^2 + 4(\beta - \alpha)} - (\alpha + 1)],$$

и тогда уравнение принимает вид (при  $t$ , достаточно больших)

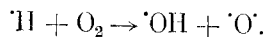
$$\zeta = \frac{\beta \omega_0 |\lambda_2|}{(\alpha - \beta) \lambda_1 (\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot e^{\lambda_1 t},$$

т. е. концентрация  $P$  начинает расти в соответствии с законом автоускорения Н. Н. Семенова  $P \sim e^{\varphi t}$ .

Такой процесс будет ускоряться до тех пор, пока какие-либо другие факторы, например выгорание исходных веществ, не приведут к замедлению реакции.

Как известно, экспоненциальный закон нарастания количества прореагировавшего вещества (или образования конечного продукта) действительно наблюдается во многих случаях при окислении углеводородов в газовой фазе.

По-иному обстоит дело в реакциях с обычными («невырожденными») разветвлениями. Если разветвления цепи преобладают над обрывами, то реакции заканчиваются цепным воспламенением. Классическим примером такого рода процессов является цепное воспламенение водорода. В этом случае разветвление происходит всякий раз, когда атом  $H$  реагирует с молекулой кислорода:



Атом водорода является одним из основных радикалов, ведущих цепь ( $H$ ,  $\cdot OH$  и  $\cdot O$ ), и реакция приобретает характер сплошь разветвленного процесса, быстро ускоряющегося до взрывных скоростей. Количество прореагировавшего вещества со временем описывается характерной экспоненциальной функцией

$$\eta = e^{\tau} - \tau - 1.$$

где  $\eta = \frac{\varphi^2}{\kappa w_0} \cdot x$  — безразмерная концентрация продуктов реакции;  $x$  — концентрация продуктов реакции;  $w_0$  — скорость зарождения цепей;  $\kappa$  — константа скорости взаимодействия активного центра цепной реакции с молекулами исходных веществ;  $\varphi$  — фактор автокаталитичности (разность значений факторов разветвления и обрыва цепей).

В начальные периоды развития реакции (когда выгоранием исходных веществ можно пренебречь) данная формула аппроксимируется более простым выражением

$$\eta \sim e^{\tau},$$

т. е. для количества прореагировавшего вещества имеем

$$x \simeq \frac{\kappa w_0}{\varphi^2} e^{\varphi t}$$

экспоненциальный рост со временем. Реальная кинетическая кривая выгорания водорода (или соответствующая этому процессу кривая изменения давления) также имеет типичную S-образную форму. Как известно, А. А. Ковальскому [6] удалось записать при помощи фоторегистрирующего устройства кинетическую кривую горения водорода над нижним пределом цепного воспламенения. Одна из полученных им кривых показана на рис. 5. Здесь мы уже имеем дело совсем с иным временем протекания процесса. Реакция заканчивается за 0,15 сек., а период индукции оказывается равным 0,05 сек. Очевидно, проблема управления процессом цепного

воспламенения, если в этом и возникает необходимость, представляет собой сугубо специфическую задачу. Такова картина развития во времени одного из наиболее интересных типов химических превращений — цепных разветвленных реакций.

Предметом настоящей работы является рассмотрение медленных цепных разветвленных реакций окисления, протекающих в жидкой фазе, т. е. процессов, связанных с большими периодами индукции и длительно развивающихся во времени. Ясно, что одной из главных задач управления такими реакциями является их стимулирование. Наряду с этим

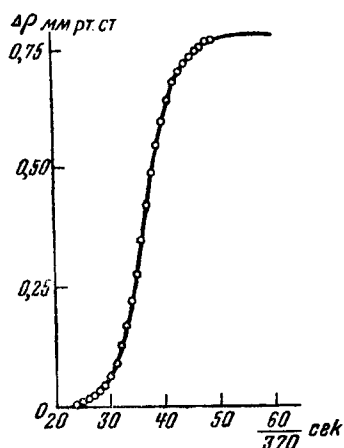


Рис. 5. Кинетическая кривая изменения давления при окислении смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при  $T > 485^\circ$  и начальном давлении 7,4 мм рт.ст. (над нижним пределом цепного воспламенения)

большие промежутки времени, в течение которых развивается химический процесс, позволяют осуществлять разнообразные полезные с практической точки зрения воздействия на цепную реакцию окисления по ходу ее развития.

Как это ни странно, но последнее обстоятельство в совершенно недостаточной мере используется в опыте и практике. Между тем а priori очевидно, что сложный химический процесс, включающий большое число макроскопических стадий, будет по-разному воспринимать те или иные воздействия в зависимости от того, в какой момент развития процесса это воздействие осуществляется. Несмотря на это, обычная методика установления оптимальных режимов проведения реакции заключается, в основном, в подборе состава исходной смеси катализатора и таких параметров, как температура, давление и др., причем эти параметры задаются в момент начала реакции и в дальнейшем ходе процесса, как правило, поддерживаются неизменными. Тем самым активное вмешательство в развитие процесса обычно не предусматривается. В нашей работе [4] приводились конкретные экспериментальные примеры, иллюстрирующие новые возможности, которые открываются при последовательном применении принципа изменения условий проведения реакции по ходу ее развития. Особого внимания в этой связи заслуживает открытие в механизмах цепных реакций окисления последовательности разделяющихся во времени макроскопических стадий [8]. Смысл, вкладывающийся в это понятие, заключается в том, что в сложном процессе могут быть выделены более или менее локализованно во времени отдельные совокупности элементарных процессов — макроскопические стадии. Иными словами, отдельные стадии могут начинаться и заканчиваться (практически полностью или в главной своей части) за время, меньшее, чем продолжительность реакции. При этом продукты первой (или предыдущей) стадии потребляются в последующих стадиях. В отдельных случаях глубина развития последующих стадий определяется количеством продукта, образовавшегося в предыдущей стадии. Само собой разумеется, что разделение во времени далеко не всегда может быть резким. При наличии в механизме реакции последовательности разделяющихся во времени макроскопических стадий возможности для эффективного изменения условий по ходу процесса особенно велики. Ясно, что на стадии по-разному влияют условия проведе-

дения реакции

и в дальнейшем ходе процесса, как правило, поддерживаются неизменными.



ния реакции, т. е. наличие или отсутствие положительных и отрицательных катализаторов и т. п. Поэтому и режимы их осуществления должны быть различными, причем оптимальными с точки зрения получения нужных продуктов реакции.

Особенно четко стадийный механизм процесса (разделяющиеся во времени макроскопические стадии) был показан в наших работах по изучению катализированных процессов окисления углеводородов в газовой фазе [8], а также в работах В. К. Цысковского [9], Б. К. Зейналова [10] и наших [11, 12] для катализированного окисления жидких углеводородов.

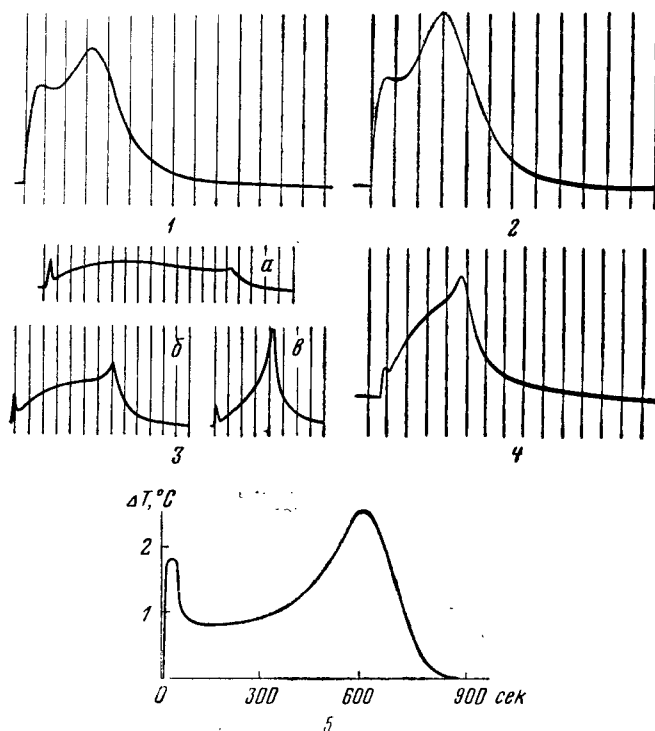


Рис. 6. Фоторегистрации разогревов реагирующей смеси, указывающие на существование двух режимов тепловыделения (двух макроскопических стадий) в механизме реакций окисления углеводородов (в скобках указаны катализаторы)

1 — окисление  $C_3H_8$  при  $200^\circ$  (HBr); 2 — окисление  $C_3H_8$  при  $266^\circ$  (HBr); 3 — окисление  $C_3H_8$  при температурах: а —  $319^\circ$ ; б —  $324^\circ$ ; в —  $333^\circ$  ( $NO_2$ ); 4 — окисление  $C_3H_8$  при  $285^\circ$  (NOCl); 5 — окисление  $C_3H_8$  при  $327^\circ$  ( $Cl_2$ ).  
Отметки времени (вертикальные прямые) даются через каждые 30 сек

Применительно к газофазным реакциям разделяющиеся во времени макроскопические стадии могут быть хорошо зарегистрированы путем изучения кривых разогрева реагирующей смеси по ходу реакции. При этом удастся зарегистрировать последовательность разных режимов тепловыделения. На рис. 6 показаны кривые тепловыделения при окислении пропана в присутствии HBr [13],  $NO_2$  [14], NOCl,  $Cl_2$  и этана в присутствии HBr [15]. Аналогичные кривые были получены также в работе М. В. Полякова по окислению метана в присутствии  $NO_2$  [16].

2 Окисление углеводородов



В случае окисления пропана в присутствии  $\text{HBr}$  [13] было показано, что продукты первой макроскопической стадии определяют протекание второй стадии и ее масштаб. Благодаря определяющей роли первой макроскопической стадии она была названа иницирующей реакцией. По-видимому, в качестве продукта иницирующей реакции выступает одна из кислородных кислот брома, например  $\text{HBrO}$ . Это соединение, распадаясь на радикалы  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{Br}\cdot$ , дает начало цепям окисления пропана во второй фазе развития реакции. Относительно механизма иницирующей реакции были получены данные о том, что она является цепным разветвленным процессом гомогенно-гетерогенного характера. Что касается второй стадии, то это — цепная гомогенная реакция окисления пропана в ацетон. Наиболее естественно предположить, что вторая стадия представляет собой медленный цепной разветвленный процесс, во время периода индукции которого протекает иницирующая реакция. В этом случае сопряжение первой и второй стадий заключается, по-видимому, в том, что продукт первой стадии с одной стороны выполняет иницирующую функцию, а с другой стороны является одним из компонентов реакции во второй стадии. Это предположение необходимо для того, чтобы понять влияние глубины иницирующей реакции на масштаб процесса во второй стадии.

Можно также предположить, как это и было сделано в наших работах, что продукт начальной макроскопической реакции выполняет только иницирующую функцию. Тогда вторая фаза реакции осуществляется до тех пор, пока иницирующий продукт не оказывается израсходованным. Для этого случая можно предполагать, что во второй фазе идет неразветвленный цепной процесс. Однако независимо от механизма сопряжения двух стадий ясно одно — они разделены во времени. Используя это обстоятельство, мы смогли дать пример эффективного проведения реакции окисления пропана в ацетон путем изменения температурного режима при переходе от первой фазы реакции ко второй при одновременном введении ингибитора, подавляющего развитие иницирующей реакции, начиная с момента смены температурного режима. Точно так же при окислении углеводов в жидкой фазе, иницированном добавкой солей металлов переменной валентности, отчетливо проявляются разделяющиеся во времени макроскопические стадии.

При окислении абиетиновой кислоты в присутствии адипата кобальта было отмечено происходящее в начальный период окисления быстрое изменение валентного состояния металла. Раствор из розоватого, характерного для соединений двухвалентного кобальта, становился зеленовато-коричневым, характерным для соединений трехвалентного кобальта [17]. При окислении альдегидов, катализованном солями тяжелых металлов, М. Я. Каганом и Г. Д. Любарским было замечено, что начало поглощения кислорода соответствует изменению валентного состояния металла [18]. Особенно четкий эффект был получен В. К. Цысковским и Н. А. Киселевой [19] при исследовании катализа нафтенатом марганца в реакции окисления керосиновых фракций нефти. Вначале отмечалось увеличение интенсивности окраски, а затем — резкое осветление раствора. При этом катализатор попросту выпадал в осадок. Между тем процесс окисления продолжал идти по новому режиму, характерному для катализированной реакции.

Аналогичное явление было зарегистрировано другими авторами [20] при изучении катализированного стеаратом кобальта окисления  $n$ -октадекана ( $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ). Весьма быстро после начала реакции розовая окраска раствора изменялась на глубоко-зеленую в результате образования иона  $\text{Co}^{3+}$ . Затем снова появлялась розовая окраска, и катализатор выпадал в осадок.

Изменение валентного состояния катализатора в начальный период реакции отмечалось также для катализированного добавками ацетата кобальта окисления триметилэтилена [21]. Следует отметить, что все авторы, сталкивавшиеся с этим явлением, кроме В. К. Цысковского, не сделали никаких серьезных выводов из своих наблюдений. Так, например, Вибо и Стронг [20] дают химический механизм процесса окисления, считая, что инициирование реакции солями катионов переменной валентности имеет место на протяжении всего процесса окисления. При этом выведенная этими авторами формула для скорости поглощения кислорода включает концентрации ионов металлов в разных валентных состояниях весьма сложным образом. Тот факт, что катализатор выпадает в осадок, не побудил авторов исследовать вопрос о полноте выхода металла из субстрата. Вместе с тем, если этот выход является полным, то о правомочности механизма инициирования, предлагаемого этими авторами, не приходится даже говорить.

Все эти наблюдения, по крайней мере внешне, напоминают явления, описанные для газовых некатализированных и катализированных реакций. Поэтому в серии наших работ мы по возможности систематически изучили значение этих макроскопических стадий в реакциях жидкофазного окисления.

Начальная макроскопическая стадия превращений катализатора была изучена Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус и автором [22] на примере окисления *n*. декана в жидкой фазе, в присутствии лауриновоокислого марганца. Было показано, что добавка 0,3 мол. % Mn (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COO)<sub>2</sub> в несколько раз увеличивает скорость образования кислот, карбонильных соединений, спиртов и эфиров. Количество перекисей в системе наоборот значительно уменьшается. Этот факт связан, по-видимому, или с ускоренным разрушением гидроперекиси ROOH в присутствии катализатора, или с тем, что радикалы RO<sub>2</sub>· быстрее потребляются по другим направлениям процесса окисления и в меньшем количестве могут идти на образование молекулярного промежуточного продукта ROOH. В первые же минуты после начала процесса бесцветный раствор приобретает бурю окраску. Интенсивность этой окраски при 140° возрастает примерно до 10-той минуты, проходит через максимум и затем начинается просветление раствора, сопровождающееся выпадением бесцветного осадка. Анализ осадка показал, что он содержит значительную часть введенного в систему марганца. Примерно через 40 мин. после начала опыта раствор опять становился совершенно бесцветным.

Такой же цикл превращений наблюдается и при 120°, но потемнение достигает максимума на 40-вой минуте, а полное обесцвечивание системы происходит лишь через 2 часа после начала опыта.

Характер окраски, а также исчезновение ее при прибавлении к системе сильных восстановителей, например раствора NaHSO<sub>3</sub>, дает основание предположить, что мы имеем дело с переходом марганца в состояние высшей валентности (скорее всего четырехвалентное).

В исходном состоянии лауриновоокислый марганец очень слабо растворяется в декане. С повышением температуры его растворимость повышается и при 120—140° удается получить растворы, содержащие до 0,8 г соли на 100 мл декана. Однако охлаждение такого раствора приводит снова к выпадению в осадок значительной части соли. В отличие от исходной соли окрашенный продукт, образующийся в начальный период окисления, остается в растворе и после охлаждения последнего до комнатной температуры.

Описанный цикл превращений катализатора можно легко наблюдать

по спектрам поглощения проб, взятых из реактора в различные моменты времени.

Таким образом при катализе лауриновокислым марганцем реакции окисления *n*-декана наблюдается отчетливо выраженная начальная макроскопическая стадия превращений катализатора, связанная с изменениями валентного состояния марганца и заканчивающаяся выпадением катализатора в осадок. При этом, несмотря на отсутствие растворенного катализатора в декане, окисление продолжает идти по режиму катализированной реакции.

Аналогичная картина развития процесса окисления имеет место при окислении *n*-декана в присутствии лауриновокислого кобальта [23]. Здесь также катализатор выпадает в осадок после сравнительно быстрой начальной макроскопической стадии превращений катализатора. Окраска раствора сначала фиолетовая, затем становится зеленой различных оттенков, и, наконец, катализатор выходит из реакции в виде розового осадка. В этой работе удалось особенно тщательно показать, что в декане не остается обнаружимых количеств кобальта.

Начальная макроскопическая стадия превращений стеарата кобальта вплоть до выпадения катализатора в осадок наблюдалась Е. Т. Денисовым и автором при окислении циклогексана [12]. Естественным является вопрос о том, какова роль осадка катализатора в развитии процесса окисления. Для ответа на этот вопрос были поставлены опыты с удалением осадка из зоны реакции и изучением последующего развития реакции окисления.

В работе Л. С. Вартамян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и автора [24] была изучена кинетика окисления *n*-декана после удаления осадка катализатора (стеарат кобальта). Удаление осадка осуществлялось путем фильтрования оксидата через пористый стеклянный фильтр как при температуре опыта (в специально сконструированной окислительной ячейке), так и после охлаждения его до комнатной температуры. Опыт с фильтрованием в ходе процесса окисления показал, что в фильтрате не остается обнаружимых количеств металла. Это означает, что выпадение катализатора в осадок полностью происходит при температуре реакции. В обоих случаях (горячее фильтрование и отделение осадка при комнатной температуре) было показано, что кинетические кривые образования спиртов, карбонильных соединений, кислот и эфиров остаются теми же самыми, что и при окислении в присутствии осадка катализатора. По-иному ведут себя перекисные соединения — их концентрация немедленно после удаления осадка начинает расти, повторяя кинетику накопления перекисей при некатализированном окислении.

Специальными опытами было показано, что осадок катализатора значительно ускоряет распад перекисей. Это означает, что роль осадка катализатора, если он оставлен в системе, сводится к ускорению процесса разрушения перекисей.

Однако в таком случае становится неясным, почему же кинетические кривые образования основных продуктов окисления «не чувствуют» периода возрастания концентрации перекисных соединений от стационарного значения, характерного для катализированной реакции, до стационарного значения, соответствующего некатализированному режиму. Расчет кинетической схемы с вырожденным разветвлением показывает, что скорость накопления устойчивых продуктов окисления после удаления осадка катализатора должна уменьшиться, и кинетические кривые должны сблизиться с кривыми некатализированного процесса (рис. 7). Поскольку данный вывод теории находится в противоречии с опытными

фактами, мы должны допустить, что в ходе начальной макроскопической стадии превращений катализатора образуется не содержащее металла промежуточное вещество (или сумма продуктов), обеспечивающее повышенную скорость протекания процесса после удаления осадка катализатора.

С точки зрения проблемы управления процессом окисления мы можем рассматривать опыты по удалению осадка катализатора при окислении *n*-декана как осуществление начального «толчка» цепного разветвленного процесса путем создания сложной химической системы. Недавно Л. Г. Чучукина в нашей лаборатории показала, что поведение катализатора в системе окисляющегося углеводорода, вообще говоря, еще сложнее, так как катализатор, наряду с иницирующей функцией, выполняет также функцию обрыва цепей окисления. В связи с этим при увеличении концентрации катализатора наблюдается появление периода индукции (наряду с сохранением более быстрого протекания реакции после выхода из периода индукции). В соответствии с двумя функциями катализатора удается наблюдать явление критического характера (резкий рост периода индукции при критическом значении концентрации катализатора). Роль катализатора, однако, не сводится лишь к иницированию процесса и обрыву цепей. Е. Т. Денисов и автор [12] наглядно показали также возможность осуществления регулирующей функции катализатора, а именно способность поддерживать определенное соотношение между продуктами окисления.

При изучении окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта также была зарегистрирована начальная макроскопическая стадия валентных превращений катализатора. Эта стадия, как и в случае окисления *n*-декана, заканчивается выпадением катализатора в осадок, но выпадение это неполное, поэтому в растворе всегда находится некоторое количество катализатора.

При некатализируемом окислении циклогексана в начальный период реакции кетон (циклогексанон) образуется в больших количествах, нежели спирт (циклогексанол). При окислении же в присутствии стеарата кобальта кинетическая кривая образования спирта располагается выше кривой для кетона. Так, например, для реакции при 130° отношение спирт : кетон в некатализируемом окислении составляет величину 0,4, а в присутствии различных количеств катализатора (независимо от его концентрации) — 1,4, т. е. в 3,5 раза большую (рис. 8).

Регулирующая функция катализатора хорошо известна также всем химикам-практикам, которым приходилось иметь дело с окислением парафина для получения синтетических жирных кислот.

Марганцевые катализаторы, применяемые в этом производстве, не только «снимают» период индукции, но и обеспечивают нужный состав

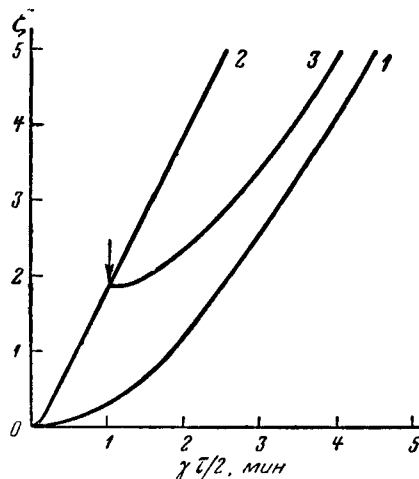


Рис. 7. Расчетные кинетические кривые накопления устойчивых продуктов окисления

1 — в некатализируемой реакции, 2 — в катализируемой реакции, 3 — в случае удаления осадка катализатора после прохождения начальной иницирующей стадии. Стрелкой обозначено время удаления катализатора.

кислот. При других способах иницирования хотя и удается получить достаточную скорость реакции, но состав получающихся кислот далеко не всегда удовлетворяет требованиям технологии.

При окислении циклогексана способность катализатора обрывать цепи (тормозить процесс) наиболее отчетливо проявляется в том, что спустя

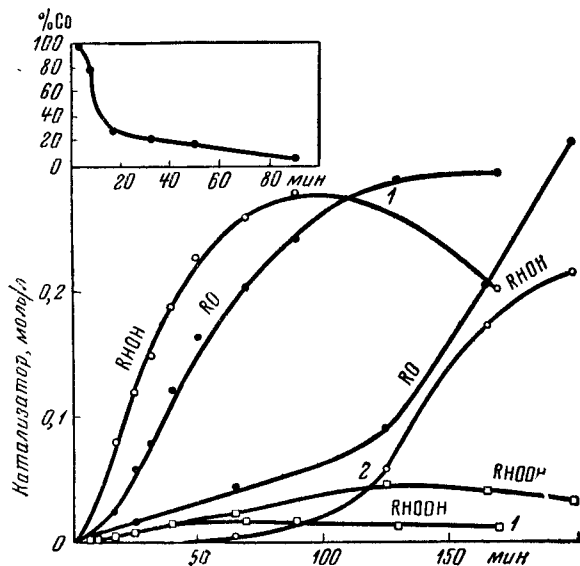


Рис. 8. Окисление циклогексана при 130° и 30 ат.м  
1 — в присутствии 0,06 мол. % стеарата кобальта; 2 — без добав-  
ки стеарата кобальта. Вверху показано изменение концентраций  
растворенного кобальта в процентах от его общего содержания  
в окисляющемся циклогексане

некоторое время (когда в реакцию вступает около 20% циклогексана) скорость поглощения кислорода при катализированном окислении становится меньше, нежели при окислении без катализатора. Полное выпадение катализатора в осадок наблюдается при 130° после 60 мин. окисления. Опыт с полным удалением катализатора (путем охлаждения реагирующей смеси) показал, что при окислении циклогексана наличие растворенного катализатора после прохождения начальной макроскопической стадии является существенным. Если катализатор удален полностью, то реакция идет с меньшей скоростью, а соотношение спирт : кетон делается характерным для неиницированной реакции. В то же время было установлено, что если для иницирования необходимо применять довольно большие количества катализатора, то для поддержания катализированного режима (скорость, состав продуктов) требуется лишь несколько процентов от первоначально взятого количества катализатора.

Этот вывод является существенным с точки зрения управления реакцией катализированного окисления — он говорит о том, что после того, как период индукции «снят», достаточно применять значительно меньшие количества катализатора. Наконец, было сделано еще одно важное наблюдение, которое может представить практический интерес. Оказывается, что при полном удалении катализатора из зоны реакции наряду с замедлением процесса окисления наблюдается увеличение максимальной концентрации кетона. Если обычно в некатализированном и катализированном окислении максимальная концентрация кетона составляет 3—4 мол. % (при 130°), то процедура полного удаления катализатора приводит к тому, что может быть достигнут выход циклогексанона, составляющий 8 мол. %.

Таким образом, и в этом случае изменение условий проведения реакции по ее ходу приводит к таким изменениям в режиме окисления, которые могут быть отнесены к категории приемов управления процессом химического превращения.

Такова чисто феноменологическая картина процессов окисления углеводородов в жидкой фазе в присутствии солевых катализаторов. Приведен-

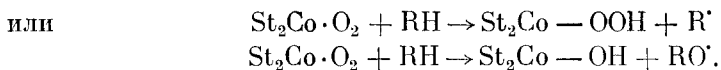
некоторое время (когда в реакцию вступает около 20% циклогексана) скорость поглощения кислорода при катализированном окислении становится меньше, нежели при окислении без катализатора. Полное выпадение катализатора в осадок наблюдается при 130° после 60 мин. окисления. Опыт с полным удалением катализатора (путем охлаждения реагирующей смеси) показал, что при окислении циклогексана наличие растворенного катализатора после прохождения начальной макроскопической стадии является существенным. Если катализатор удален полностью, то реакция идет с меньшей скоростью, а соотношение спирт : кетон делается характерным для неиницированной реакции. В то же время было установлено, что если для иницирования необходимо применять довольно большие количества катализатора, то для поддержания катализированного режима (скорость, состав продуктов) требуется лишь несколько процентов от первоначально взятого количества катализатора.

ные здесь примеры — это лишь немногие частные случаи тех возможностей, которые открываются при применении к рассматриваемым процессам концепции макроскопических стадий.

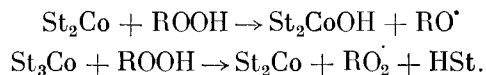
Следующая наша попытка более углубленно разобраться в макроскопических стадиях, которые осуществляются при катализированном окислении циклогексана, привела к установлению новых макроскопических характеристик катализа [25]. В этой работе Е. Т. Денисов и автор нашли, что начальная макроскопическая стадия валентных превращений катализатора может быть представлена в виде разделяющихся во времени стадий. Симбатно с этими стадиями идет образование продуктов окисления — циклогексанона и циклогексанола. В результате этого в начальный период окисления циклогексана имеют место весьма сложные взаимоотношения разнообразных макроскопических стадий с участием различных форм катализатора и компонентов реагирующей смеси.

Следовательно, оставаясь даже в рамках изучения макроскопических стадий, еще многое можно сделать для изучения механизма катализа и создания на этой основе новых принципов управления процессами окисления. Наряду с этим по-прежнему стоит задача исследования элементарных реакций, осуществляющихся с участием катализатора.

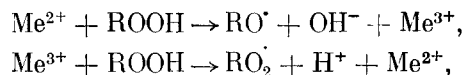
Прежде всего должен быть решен вопрос о том, каким образом солевые катализаторы могут образовывать свободные радикалы в таких неполярных средах, как жидкий углеводород. Сейчас в этом вопросе нет ясности. Можно, например, предполагать, что катализатор (например, стеарат кобальта  $St_2Co$ ) образует с кислородом молекулярный комплекс  $St_2Co \cdot O_2$ , который затем реагирует с углеводородом, давая свободный радикал



Так происходит зарождение цепи. Когда в системе появляются перекиси, возможен дополнительный источник образования свободных радикалов (в неионизирующих растворителях):



Эти реакции являются аналогом элементарных актов:



которые многими авторами постулируются для реакций в ионизирующих растворителях. Должны быть установлены также элементарные реакции обрыва цепей на катализаторе.

Новое большое многообразие элементарных актов возникает в связи с появлением в системе промежуточных продуктов окисления и т. п.

Наличие в системе катализатора приводит к появлению дополнительных возможностей управления реакцией путем воздействия на катализатор и его промежуточные формы при помощи различных физических агентов, например ультрафиолетового и проникающего излучения. При этом, в частности, можно добиться дополнительного генерирования в системе свободных радикалов за счет реакции фотоллиза солей металлов переменной валентности (фотоперенос электрона).

Реакции фотопереноса электрона, характерные для молекул с ионными связями, являются одним из видов реакций фотолиза.

В результате этих реакций происходит изменение валентного состояния центрального иона, а также образование радикала  $\cdot\text{OH}$  и атома  $\text{H}$ . Аналогичные фотопроцессы могут происходить не только в сольватных комплексах, но и в иных комплексных соединениях.

Недавно В. Я. Шляпнотх и автор показали (стр. 115), что фотолиз стеаратов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , растворенных в 2,7-диметилоктане(изодекан), приводит к дополнительному ускорению процесса окисления этого углеводорода. При фотолизе соли  $(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3\text{Fe}$  образуется  $(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{Fe}$  и свободный радикал  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\cdot$ . Этот радикал распадается с выделением  $\text{CO}_2$  и образованием радикала  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot$ , который начинает дополнительные цепи окисления. Соль двухвалентного железа, взаимодействуя с перекисями, также дает дополнительные свободные радикалы и таким образом способствует наблюдаемому на опыте ускорению процесса окисления.

Новым эффективным приемом стимулирования процессов окисления углеводородов в жидкой фазе является газовое инициирование реакции в начальный период ее развития. В основе этого предложения лежит одно из наиболее замечательных свойств цепного разветвленного механизма — его способность к самоподдерживающемуся развитию. Поэтому мы предложили применить для стимулирования реакции небольшие добавки катализирующих газов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$  и др.) к воздуху, которым проводится окисление, причем воздух с добавкой пропускается через жидкий углеводород лишь в начальный период развития процесса. Затем подача добавки прекращается и окисление производится одним лишь воздухом. Во многих случаях кратковременного воздействия катализирующего газа оказывается достаточным для того, чтобы «снять» период индукции и обеспечить быстрое окисление. Однако в ряде случаев (окисление нафтеновых и ароматических углеводородов) более эффективным оказывается постоянное инициирование. Эффект газового инициирования в первом приближении может быть понят как искусственное создание высокой скорости зарождения цепей в начальный период развития цепной вырожденно разветвленной реакции.

В простейшем случае, когда вырожденные разветвления происходят в результате превращений вещества, являющегося конечным продуктом реакции, кинетика реакции может быть описана системой уравнений

$$\frac{d(R\cdot)}{dt} = w_0 + k_1(X) - k_2(R\cdot),$$

$$\frac{d(X)}{dt} = k_3(R\cdot),$$

где  $w_0$  — скорость зарождения начальных активных центров;  $R\cdot$  — радикал, ведущий цепь;  $X$  — конечный продукт окисления, он же разветвляющий агент;  $k_1(X)$  — скорость реакции вырожденных разветвлений;  $k_2(R\cdot)$  — скорость обрыва цепи;  $k_3(R\cdot)$  — скорость реакции окисления (образования продукта  $X$ ).

Рассматриваемая система уравнений применима к случаям, когда реакция окисления идет в один единственный продукт. Однако и для более сложных процессов скорость образования продуктов окисления в конечном счете определяется концентрацией радикалов  $R\cdot$ , хотя и через ряд промежуточных стадий. Принимая, как обычно, концентрацию сво-



бодных радикалов стационарной, т. е. полагая  $d(R)/dt = 0$ , находим

$$(R) = \frac{w_0 + k_1(X)}{k_2}$$

откуда

$$\frac{d(X)}{dt} = \frac{k_3}{k_2} (w_0 + k_1(X)).$$

Введем относительные величины: относительное время  $\tau = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2}\right) t$  и отно-

сительную начальную скорость зарождения активных

центров  $\omega_0 = \frac{w_0}{k_1}$ .

Тогда получаем

$$\frac{d(X)}{d\tau} = \omega_0 + (X)$$

или интегрируя

$$(X) = C e^\tau - \omega_0.$$

При  $\tau = 0$  концентрация продукта  $X$  также равна 0, отсюда  $C = \omega_0$  и, следовательно,

$$(X) = \omega_0 (e^\tau - 1).$$

По такому автоускоряющемуся закону будет развиваться окисление в случае «естественного» зарождения цепей со скоростью  $\omega_0$ .

На рис. 9 приведена соответствующая этому уравнению кинетическая кривая 1. Для того чтобы показать медленное развитие процесса при «естественном» зарождении цепей, мы приняли  $\omega_0 = 10^{-7}$ .

В случае искусственного создания активных центров в системе при непрерывной их генерации со скоростью, большей чем  $\omega_0$ , скажем, со скоростью  $\omega_{0k}$ , мы получим уравнение, аналогичное написанному выше

$$(X) = \omega_{0k} (e^\tau - 1).$$

На рис. 9 кривая 2 соответствует этому уравнению, причем принято, что  $\omega_{0k} = 1$ . Иными словами, мы предполагаем, что катализатор в  $10^7$  раз повышает скорость зарождения цепей. Таково влияние скорости зарождения активных центров на скорость реакции.

Рассмотрим теперь интересующий нас случай выключения подачи катализатора в некоторый момент времени  $\tau_1$ .

Так как до момента  $\tau_1$  реакция шла по катализированному режиму, то

$$(X)_1 = \omega_{0k} (e^{\tau_1} - 1).$$

Это соотношение является начальным условием для определения кинетического закона протекания реакции после выключения подачи ката-

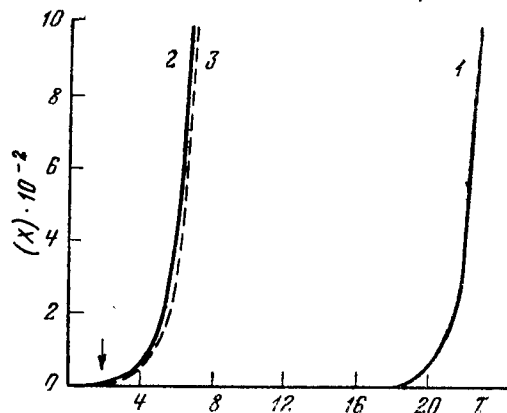


Рис. 9. Иницирование цепных реакций с вырoжденными разветвлениями при помощи катализаторов, увеличивающих скорость зарождения начальных активных центров (радикалов)

1 — кинетическая кривая некатализированной реакции; 2 — катализированная реакция при непрерывном действии катализатора; 3 — развитие процесса при кратковременном воздействии катализатора в начальный период. Время прекращения действия катализатора показано стрелкой

лизатора. При этом

$$(X) = Ce^{\tau} - \omega_0,$$

причем при  $\tau = \tau_1$ ; величина  $(X) = (X)_1$  и, следовательно,

$$\omega_{0k}(e^{\tau_1} - 1) = Ce^{\tau_1} - \omega_0.$$

Отсюда

$$C = \omega_{0k} - (\omega_{0k} - \omega_0)e^{-\tau_1}.$$

Таким образом, получаем

$$(X) = [\omega_{0k} - (\omega_{0k} - \omega_0)e^{-\tau_1}]e^{\tau} - \omega_0.$$

При достаточно больших значениях  $\tau_1$  множитель  $e^{-\tau_1}$  становится настолько малым, что величиной  $(\omega_{0k} - \omega_0)e^{-\tau_1}$  можно пренебречь по сравнению с  $\omega_{0k}$  и таким образом

$$(X) = \omega_{0k}e^{\tau} - \omega_0.$$

Так как при больших  $\tau$  величина  $\omega_{0k}e^{\tau} \gg \omega_0$ , то это выражение фактически совпадает с выражением для  $(X)$  при непрерывной подаче катализатора.

Кинетическая кривая, соответствующая случаю с прекращением действия катализатора, также приведена на рис. 9 (кривая 3). Отчетливо видно, что после некоторого непродолжительного периода иницирования катализатор оказывается практически ненужным для развития реакции.

Следует отметить, что в тех случаях, когда катализатор действует на реакцию с вырожденными разветвлениями не за счет увеличения  $\omega_0$ , а путем увеличения числа разветвлений, ход процесса в присутствии катализатора и после его удаления резко отличается. Применение газового инициатора позволяет легко прекратить стимулирующее воздействие и перейти к нормальной скорости зарождения цепей. На примере реакции окисления *n*-декана, иницированной бремистым водородом, и окисления *n*-гексадекана при иницировании двуокисью азота и хлором действительно удалось показать эффект «снятия» периода индукции и достаточность кратковременного иницирования для развития реакции с повышенной скоростью [26].

Представляют интерес опыты, в которых была показана применимость принципа кратковременного газового иницирования к случаю окисления сложных смесей углеводородов (парафин) [27, 28]. Было изучено окисление расплавленного парафина марки Кепсен (Werk Körsen, ГДР). Этот парафин содержит 95% углеводородов нормального строения и небольшие количества разветвленных и непредельных углеводородов.

Наряду с отечественными парафинами он используется у нас в качестве сырья при производстве синтетических жирных кислот на комбинате синтетических жирных кислот и жирных спиртов в г. Шебекино.

Парафин Кепсен в отсутствие инициаторов не окисляется кислородом воздуха при 127° даже за 360 час. В промышленности иницирование производится добавками дорогостоящего катализатора  $KMnO_4$ . При этом при температурах порядка 110° процесс окисления доходит до кислотного числа 70 примерно за сутки.

Мы применили прием газового иницирования  $NO_2$  к процессу окисления парафина. Из рис. 10 видно, что при 127° имеет место сильнейший эффект газового иницирования уже при 30-минутном воздействии

$\text{NO}_2$  даже в весьма небольших количествах; оптимальный процент  $\text{NO}_2$  в воздухе составляет около 0,35%.

Из рис. 11 также видно наличие оптимального времени инициирования, которое составляет около 60 мин. Видно также, что непрерывное инициирование вредит процессу.

Весьма перспективные результаты были получены совместно с В. Г. Воронковым и Э. А. Блюмберг по инициированию процесса окисления парафина Кеппен при помощи озона при  $127^\circ$  с добавкой озона в количестве 3,5% [29]. Это видно из рис. 12.

Наконец, аналогичные результаты были получены при инициировании процесса окисления парафина марки Кеппен добавками хлора при  $135^\circ$ . Результаты этих опытов, проведенных нами совместно с И. В. Березиным и Г. Вагнером, показаны на рис. 13. Отчетливо видно, что достаточно 15-минутного инициирования примерно 1,5%  $\text{Cl}_2$  для развития процесса с большой скоростью (процесс доходит до конца за 12—14 час.).

В последнее время большой интерес исследователей и химиков-практиков привлекает реакция прямого окисления циклогексана в жидкой фазе воздухом под давлением. В результате этой реакции образуются такие важные для промышленности полиамидных волокон исходные продукты, как циклогексанон и адипиновая кислота. В совместной с Е. Т. Денисовым работе [30] мы применили для целей стимулирования этой реакции газовое инициирование двуокисью азота.

На рис. 14 показана кинетика образования адипиновой кислоты в опыте без инициирования и с применением газового инициирования. Отличительной особенностью данного опыта является применение непрерывного газового инициирования. Кратковременное воздействие иницирующего газа дает худшие результаты, нежели постоянное. В практическом отношении полученный результат является весьма перспективным: при  $140^\circ$  примерно 2% взятого циклогексана за 1 час превращается в адипиновую кислоту. Кроме того, в данном случае нет проблемы разделения смеси — при охлаждении адипиновая кислота просто выпадает в осадок. Поэтому реакция очень подходит для организации непрерывного процесса.

К весьма интересным результатам привела нас попытка распространить принцип газового инициирования на реакции окисления сжиженных углеводородных газов при температурах вплоть до критической. При этом мы надеялись, что многие процессы окисления сжиженных газов, развивающиеся сами по себе медленно, могут быть существенно ускорены при помощи газового инициирования. В качестве объекта для такого рода исследования мы выбрали н.-бутан. Как известно, критическая температура для н. бутана равна  $153^\circ$ , а критическое давление — 36 атм. Следовательно, имеется реальная возможность, применяя сравнительно невысокое давление, попытаться провести окисление бутана не в газовой фазе, как это делается обычно, а в жидкой. Естественно, что при этом процессы глубокого окисления, делающие столь неэффективным газофазное окисление, не должны развиваться из-за низкой температуры проведения реакции. Действительно, проведя окисление бутана, иницированное двуокисью азота (2%  $\text{NO}_2$  по объему к равномолекулярной смеси азота и кислорода) при  $135^\circ$ , мы зарегистрировали интенсивно развивающийся процесс окисления сжиженного углеводородного газа [31]. В качестве главных (и основных) продуктов окисления образуются метилэтилкетон и уксусная кислота, т. е. процесс почти селективен.

На рис. 15 показан результат опыта по окислению сжиженного н. бутана при  $145^\circ$ . Кинетическая кривая образования уксусной кислоты в процессе неиницированного окисления развивается, как то уже известно из

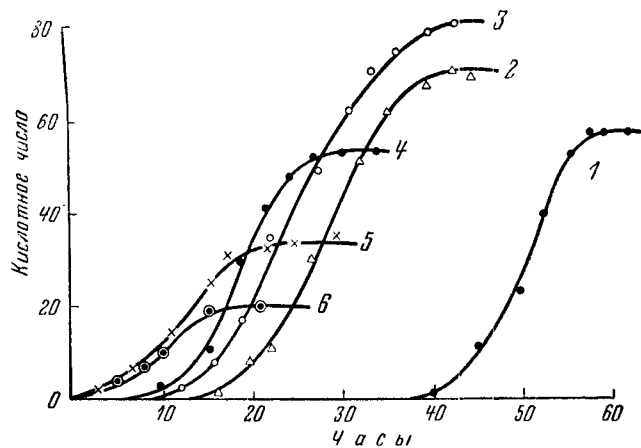


Рис. 10. Кинетика образования кислот при окислении парафина, инициированного  $\text{NO}_2$  в течение 30 мин. при  $127^\circ$  и содержании  $\text{NO}_2$  в воздухе: 1 — 0,11%; 2 — 0,2%; 3 — 0,35%; 4 — 1,0%; 5 — 5,0%; 6 — 10%

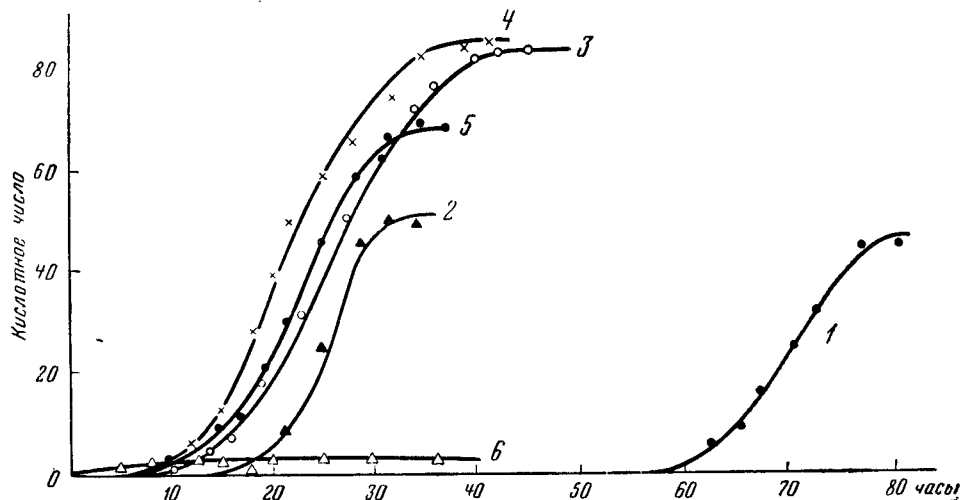


Рис. 11. Кинетика образования кислот при окислении парафина, инициированного  $\text{NO}_2$  (0,35%  $\text{NO}_2$  в воздухе,  $127^\circ$ ) в течение: 1 — 7 мин.; 2 — 10 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 60 мин.; 5 — 120 мин. и 6 — при непрерывной подаче  $\text{NO}_2$

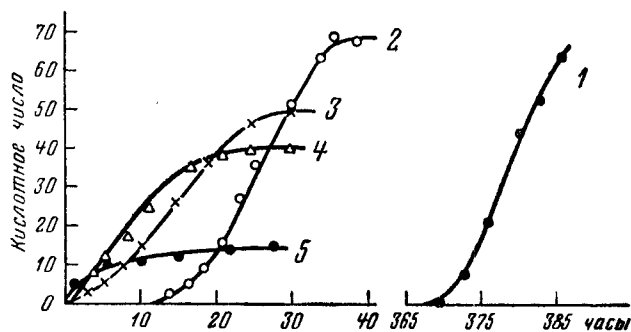


Рис. 12. Кинетические кривые накопления кислот при окислении парафина, инициированного озоном (содержание  $\text{O}_3$  в воздухе 2,2% по объему) при различном времени инициирования: 1 — окисление воздухом без инициатора; 2 — 2 мин.; 3 — 20 мин.; 4 — 40 мин.; 5 — 80 мин

рис. 2, довольно медленно. Однако достаточно добавить к воздуху, которому проводится окисление 0,5 объемн. %  $\text{NO}_2$ , чтобы всего лишь при 10—15-минутном иницировании процесс прошел со значительной скоростью.

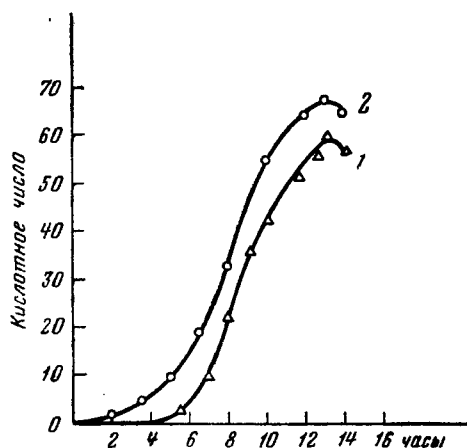


Рис. 13. Кинетические кривые накопления кислот при окислении парафина, иницированном хлором:

1 — 1,5%  $\text{Cl}_2$ ; 2 — 15%  $\text{Cl}_2$

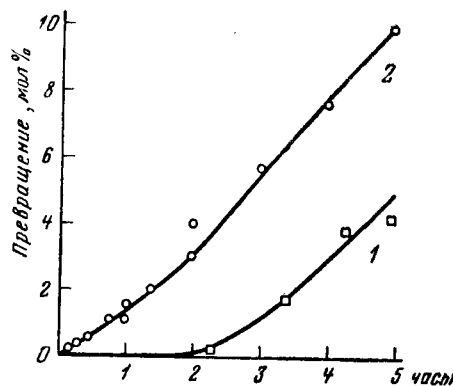


Рис. 14. Кинетические кривые накопления адипиновой кислоты

1 — автоокисление; 2 — газовое иницирование

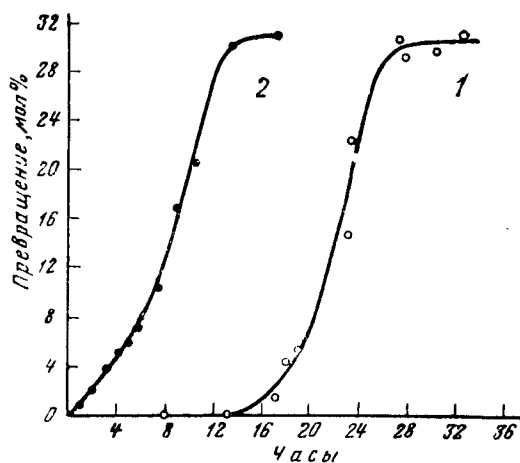


Рис. 15. Кинетические кривые образования (145°, 50 атм) уксусной кислоты

1 — для неиницированной реакции;  
2 — после 10 — 15-минутного иницирования двуокисью азота (0,5 объемн. %)

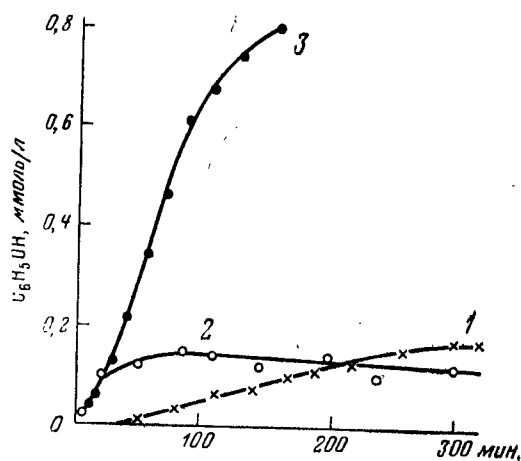


Рис. 16. Кинетические кривые накопления фенола при жидкофазном окислении бензола

1 — неиницированное окисление при 250°;  
2 — окисление в присутствии 0,11 мол.-%;  
3 — газовое иницирование при 250°;  
4 — то же при 267°

Существует много других процессов, в которых глубокое деструктивное окисление, характерное для высокотемпературных реакций в газовой фазе, служит основным препятствием на пути получения ценных кислородсодержащих продуктов путем прямого окисления. К числу таких процессов, несомненно, относится реакция окисления бензола и фенол. Бензол — один из наиболее трудно окисляющихся углеводородов. Устойчи-

вость бензола к окислению молекулярным кислородом связана прежде всего с большой прочностью связей С—Н в молекуле углеводорода (102 ккал/моль). Окисление в газовой фазе протекает с заметной скоростью лишь при 600—700°. При этом наряду с образованием небольших количеств фенола получают смолы и весьма большие количества продуктов глубокого горения — СО, СО<sub>2</sub> и воды.

По аналогии с реакцией окисления н. бутана можно было надеяться, что и попытка провести процесс окисления бензола в жидкой фазе при температурах близких к критической также приведет к положительным результатам. Поскольку для бензола  $t_{кр} = 288^\circ$ ,  $P_{кр} = 48$  атм в опытах с Е. Т. Денисовым мы попытались зарегистрировать окисление бензола при 230—270° и 50 атм [32].

Опыты проводились в автоклавной установке для окисления углеводородов в жидкой фазе под давлением. По ходу процесса отбирались пробы окисленного бензола и анализировались на содержание фенола. При помощи фотоколориметра измерялась также оптическая плотность окисленного бензола, которая характеризовала накопление смол.

Опыты показали, что при 250° окисление бензола в жидкой фазе протекает с заметной скоростью. В результате окисления образуются фенол и смолы. Кинетическая кривая накопления фенола имеет S-образный характер. Однако максимальная концентрация фенола в этом процессе невелика и составляет всего 0,16 мол. %. Кинетическая кривая накопления фенола в этом опыте показана на рис. 16 (кривая 1).

К неожиданному результату привел опыт со стеаратом кобальта, взятом в качестве катализатора. Как мы видели, этот катализатор ускоряет окисление многих углеводородов. Однако окисление бензола со стеаратом кобальта при 250° показало, что в случае бензола этот катализатор направляет реакцию в сторону конденсации бензола с образованием сажи, а фенол образуется в весьма небольшом количестве. Максимальная концентрация фенола при окислении в присутствии стеарата кобальта равна 0,11 мол. %, т. е. меньше, чем в некатализированном окислении (рис. 16, кривая 2).

Опыты по окислению бензола в присутствии небольших количеств таких легко окисляющихся веществ, как циклогексан и циклогексанон, показали ускоряющее воздействие данных добавок на окисление бензола. Эти процессы представляют собой сопряженное окисление двух веществ, при котором легко окисляющееся вещество индуцирует окисление бензола. При окислении бензола с добавкой 1 мол. % циклогексанона достигается гораздо бóльшая максимальная концентрация фенола, составляющая 0,5 мол. %.

Интересно отметить, что «затухание» процесса окисления связано не с израсходованием добавки индуктора (к концу реакции остается непрореагировавшим 0,3 мол. % циклогексанона), а с самоторможением реакции продуктами окисления бензола.

Наилучшие выходы фенола были получены в опытах с газовым иницированием процесса двуокисью азота. В этих опытах воздух, обогащенный кислородом, перед поступлением в реактор пропускаться через ловушку с жидкой двуокисью азота, где он насыщался NO<sub>2</sub>. Содержание NO<sub>2</sub> составляло 2 объемн. %. На рис. 16 показаны кинетические кривые накопления фенола в окисляющемся бензоле в опыте без иницирования при 250° (кривая 1) и в опытах с газовым иницированием при разных температурах (кривые 3 и 4). Из рисунка видно, что применение газового иницирования позволяет ускорить образование фенола и повысить его максимальную концентрацию с 0,16 до 0,8% при 250° и до 1,1% при 267°.

Наряду с фенолом в опытах с газовым иницированием наблюдалось образование нитробензола. Полученные экспериментальные данные по окислению бензола показывают, что процесс является цепной вырожденно разветвленной самозатормаживающейся реакцией.

В результате этого исследования показана возможность окисления бензола в фенол в жидкой фазе при температурах, близких к критической с применением газового иницирования, дающего наилучшие результаты. Одновременно становятся ясными перспективы дальнейших исследований: необходимо изыскивать способы снятия эффектов самоторможения процесса.

Несомненно, что над интерпретацией явлений начального стимулирования процесса газовыми инициаторами, а также газового иницирования вообще, в духе цепной теории разветвленных реакций с вырожденными разветвлениями предстоит еще много работать. Системы, с которыми здесь приходится иметь дело, достаточно сложны. Однако уже в настоящее время отчетливо видна перспективность применения принципа газового иницирования к медленным цепным разветвленным процессам окисления жидких углеводов и сжиженных углеводородных газов.

Полученные результаты позволяют считать целесообразным сосредоточить внимание на решении проблемы перевода ряда процессов высокотемпературного газофазного окисления на режимы низкотемпературного жидкофазного окисления при газовом иницировании. Намечаются также интересные перспективы исследования кинетических отличий жидкофазных и газовых реакций. Эти исследования могут быть проведены путем изучения реакций в одной и той же химической системе (например, бутан — воздух) при переходе этой системы из жидкой фазы через критическую точку к паровой фазе при высоких плотностях, и, наконец, к обычной газофазной системе. В связи с проблемой широкого использования атомной энергии в последнее время ведутся интенсивные поиски путей применения действия проникающих излучений для целей эффективного проведения химических процессов. Естественно, что воздействие проникающих (ионизирующих) излучений, сводящееся в конечном счете к созданию свободных атомов и радикалов, должно быть полезным для целей иницирования цепных реакций. Недавно мы попытались выяснить возможность стимулирования цепных разветвленных реакций воздействием  $\gamma$ -излучения в начальный период развития процесса.

Впервые систематические исследования действия излучения (рентгеновское излучение, электронный поток) на процессы окисления молекулярным кислородом различных органических веществ (н. гептан, изооктан, циклогексан, толуол, бензол, этиловый спирт, уксусная кислота) были выполнены Н. А. Бах с сотрудниками [33—36]. В этих работах было констатировано образование перекисных соединений в качестве первичных продуктов окисления, а затем и всей сложной гаммы продуктов — спиртов, кетонов, кислот и др. — в зависимости от класса окисляемого вещества. Отличительной особенностью условий, в которых проводились опыты по окислению углеводов, была сравнительно низкая температура (0; 25 и 60°) и непрерывное в течение всего процесса облучение химической системы.

Таким образом, воздействие проникающего излучения на процесс окисления изучалось в условиях, когда в системе из-за низкой температуры не могли развиваться сколько-нибудь длинные цепи. Поэтому невысокий выход кислородсодержащих продуктов был обязан главным образом сравнительно небольшому числу радикальных реакций, вызванных непосредственным действием облучения без развития цепи. По всей вероятности, неболь-

шой выход продуктов был связан также с непрерывным характером воздействия облучения. При этом образовавшиеся продукты окисления снова вовлекались в радиационно-химические процессы, наряду с исходным углеводородом. Исходя из мысли использования действия проникающего излучения, как способа повышения начальной скорости зарождения цепей, но в условиях, когда цепная реакция может осуществляться сама по себе, с развитием достаточно длинных цепей, мы осуществили процесс окисления при повышенной температуре. Кроме того, принимая во внимание цеп-

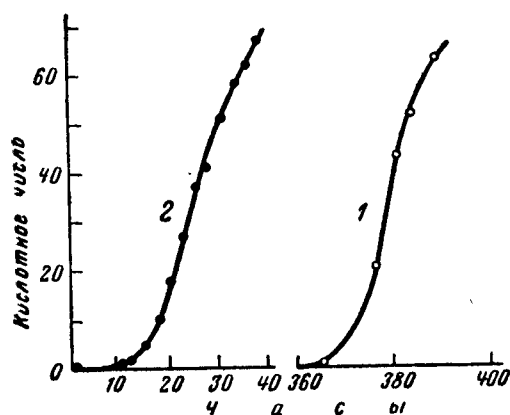


Рис. 17. Стимулирование процесса окисления парафина при 127° действием  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  в начальный период развития процесса  
1 — неиницированное окисление; 2 — окисление после непродолжительного воздействия  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  в начальный период развития процесса

должительному воздействию  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  в небольших дозах. Этого воздействия оказалось достаточно, чтобы период индукции при дальнейшем окислении (уже без облучения) сократился с 370 до 12 час. (рис. 17), т. е. был достигнут сильный стимулирующий эффект. Полученный результат, подтверждая нашу точку зрения о принципах эффективного использования действия проникающих излучений, свидетельствует о необходимости развернуть более обстоятельные, систематические исследования воздействия проникающих излучений (в частности  $\gamma$ -излучения) на процесс окисления парафина и других углеводородов в условиях, когда возможно развитие медленно нарастающего цепного самоподдерживающегося процесса. В настоящее время нами совместно с А. Н. Поманским и Б. Г. Дзантиевым проводятся дальнейшие исследования процесса окисления парафина под действием  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$ , а также излучения в активной зоне ядерного реактора. Недавно М. А. Проскурнин и его сотрудники [38] изучили процесс окисления цетана (октадекана) кислородом воздуха под действием  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$ . В этой работе также был установлен факт инициирующего действия проникающего излучения на процесс окисления. Скорость накопления кислот в реакции окисления цетана при 130° при непродолжительном (порядка 30 мин.) воздействии  $\gamma$ -излучения значительно превышает скорость реакции без облучения. Более продолжительное облучение не приводит к дополнительному увеличению скорости реакции.

По всей вероятности именно на принципе начального стимулирующего воздействия проникающих излучений основана широко обсуждаемая в зарубежной литературе идея улучшения процесса сгорания топлива под

ной разветвленный механизм процесса окисления углеводородов, мы решили производить облучение не в течение всего времени реакции, а лишь в начальный период ее развития [37]. Тем самым можно было надеяться сохранить от последующего радиолитического разложения образовавшиеся продукты окисления. В качестве объекта исследования снова был выбран процесс окисления парафина Кеппен. Как уже указывалось, при 127° в отсутствие катализатора этот парафин окисляется весьма медленно (период индукции составляет около 370 час.) По иному обстоит дело, если окисляющийся при 127° парафин подвергается в начальный период развития процесса непродолжительному воздействию  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  в небольших дозах.



влиянием радиации. По сообщениям печати излучение кольца из радиоактивного золота, надетого на сопло реактивного двигателя, обеспечивает нормальное сгорание топлива (без «пульсаций» и срывов), а также увеличивает тягу двигателя на 10—15%.

Таким образом, исследование воздействия проникающих излучений в начальный период развития окислительных процессов имеет, по-видимому, большое практическое значение. Проблема управления цепными реакциями окисления углеводородов в жидкой фазе, несомненно, будет решаться во многих аспектах. Если говорить о ближайших перспективах, то нельзя не обратить внимания на плодотворность применения представления о макроскопических стадиях в механизме процессов окисления и о целесообразности использования разнообразных воздействий на процесс, изменяющийся по ходу его развития.

Эта точка зрения была проиллюстрирована в данной работе на примерах новых принципов стимулирования медленных цепных вырожденно разветвленных процессов окисления. Несомненно, что изучение макроскопических стадий и воздействий на них в соединении с исследованием элементарных процессов обеспечит в ближайшие годы существенный прогресс в деле создания научных основ регулируемого окисления углеводородов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
2. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **83**, 717 (1952).
3. К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
4. В. Я. Штерн. Сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 37.
5. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, А. Б. Палбандян. ЖФХ, **30**, 798 (1956).
6. А. А. Ковальский. Phys. Z. d. Sov. U., **1**, 595 (1932).
7. Н. М. Эмануэль. Уч. зап. МГУ, **174**, 101 (1955).
8. Н. М. Эмануэль. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 417.
9. В. К. Цысковский. Получение искусственных кислот окислением керосиновых фракций. Л., Гостоптехиздат, 1954.
10. Б. К. Зейналов, С. Г. Мамедова. Труды ин-та химии им. П. Г. Меликишвили АН ГрузССР, **12**, 251 (1956).
11. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **29**, 710 (1955).
12. В. Денисов, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 2327 (1956).
13. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 81.
14. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **95**, 1009 (1954).
15. М. Ф. Седова, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 658 (1956).
16. В. П. Уризко, М. В. Поляков. Укр. хим. журн., **22**, 713 (1956).
17. G. Durront, J. Allard. C. r., **190**, 1419 (1930).
18. М. Я. Каган, Г. Д. Любарский. ЖФХ, **6**, 551 (1935).
19. В. К. Цысковский, Н. А. Киселева. ЖФХ, **23**, 1001 (1950).
20. J. P. Wibaaut, A. Strang. Koninkl. Nederland. Akad. Wet. Proc., **14 B**, 102, (1951).
21. С. Е. Н. Вавн, А. А. Pennington, С. F. Tirper. Disc. Farad. Soc., **10**, 282 (1951).
22. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **39**, 415 (1954).
23. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **101**, 895 (1955).
24. Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 665 (1956).
25. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 2499 (1956).
26. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **102**, 559 (1955).
27. Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 847 (1956).
28. Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 274 (1957).

29. Э. А. Блюмберг, В. Г. Воронков, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 25, (1959).
  30. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 31, 1266 (1957).
  31. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 110, 245 (1956).
  32. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов. ДАН СССР, 117, 458 (1957).
  33. Н. А. Бах. Сборник работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 145.
  34. Н. А. Бах, Н. И. Попов. Сборник работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 156.
  35. Н. А. Бах, Ю. И. Сорокин. Сборник работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 163.
  36. Н. А. Бах, В. В. Сераева. Сборник работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 175.
  37. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 111, 1286 (1956).
  38. М. А. Прокурнин, Ю. Л. Хмельницкий, Е. В. Барелко, А. Т. Слепнева, И. И. Мелехова. ДАН СССР, 112, 886 (1957).
-

---

## РОЛЬ ПЕРЕКИСЕЙ В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

*З. К. Майзус*

*(Институт химической физики АН СССР)*

В механизме жидкофазного окисления углеводородов, принимаемом в большинстве работ, посвященных этому вопросу, большая роль отводится соединениям перекисного характера. Поэтому детальное изучение роли перекисей во всех макроскопических стадиях процесса является одним из главных направлений изучения кинетики и химизма жидкофазного окисления углеводородов.

Основное положение широко известной перекисной теории А. Н. Баха [1] и Энглера [2] заключается в том, что первичными продуктами окисления являются перекиси — соединения, в которых два атома кислорода еще остаются связанными между собой. Перекисная теория Баха — Энглера, получившая логическое развитие в цепной теории вырожденно разветвленных процессов, созданной Н. Н. Семеновым [3], в настоящее время направляет все исследования по механизму жидкофазного окисления органических веществ.

В последнее время в работах Н. М. Эмануэля и сотрудников широко изучаются сложные цепные механизмы в процессах окисления, связанные с существованием значительного числа макроскопических стадий. Знание этих стадий не только расширяет наши сведения о механизме реакции, но и позволяет предлагать новые эффективные способы управления сложными цепными процессами [4].

Экспериментальное подтверждение образования перекисных соединений в качестве первичных продуктов окисления можно найти в огромном числе работ по жидкофазному окислению непредельных, алкилароматических и гидроароматических углеводородов [5—10]. На первых стадиях окисления этих соединений количество поглощенного кислорода полностью соответствует количеству образовавшихся перекисей. Начиная с некоторой глубины окисления (характерной для данного углеводорода), это соответствие нарушается, и количество поглощенного кислорода превышает количество перекисей. Эти факты свидетельствуют о том, что на ранних стадиях окисления перекиси действительно являются единственными продуктами реакции, а на более поздних стадиях существенную роль начинают играть процессы, приводящие к образованию и других, кроме перекисей, кислородсодержащих соединений.

В случае более стойких к окислению предельных углеводородов и циклопарафинов также образуются значительные количества перекисей [11, 12]. Однако из-за более высокой температуры (при которой скорость дальнейших превращений перекисей приобретает существенное значение) с самого начала процесса наряду с перекисями обнаруживаются

и стабильные продукты реакции. Вследствие этого при окислении парафинов не удается наблюдать стадию образования перекисей, четко отделенную от последующих реакций в системе, хотя в действительности перекись по-прежнему может являться первичным продуктом окисления.

В совместной работе с Л. С. Вартамян и Н. М. Эмануэлем [13] мы попытались выяснить вопрос о роли перекисей при окислении предельных углеводородов на примере окисления *n*-декана. Кинетический прием, предлагаемый нами для решения подобной задачи, состоит в количественном сопоставлении скорости распада перекисей со скоростью образования ус-

тойчивых продуктов окисления.

В окислительной ячейке, описанной в одной из наших предыдущих работ [14], проводилась реакция окисления *n*-декана при 140° и скорости продувания кислорода 1,6 л/час. Через некоторое время после начала опыта, когда в системе накапливалось достаточное количество перекисей, реакция прерывалась, окислительная ячейка вынималась из термостата, и растворенный кислород выдувался током азота, очищенного от следов кислорода. Затем при непрерывной подаче азота ячейка погружалась в тер-

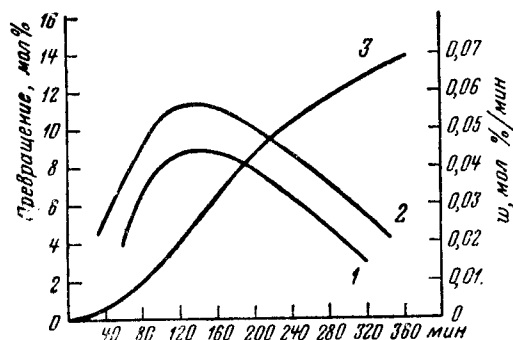


Рис. 1. Сопоставление скоростей накопления суммы продуктов окисления (2) и распада перекисей (1); кинетическая кривая накопления суммы продуктов окисления (3)

мостат при той же температуре и изучалась кинетика распада перекисей, образовавшихся при окислении *n*-декана.

В этих условиях распад перекисей протекал в соответствии с кинетическим законом реакции первого порядка. Абсолютные величины констант скоростей распада перекисей оказывались разными в зависимости от того, в какой момент процесса производилось разрушение перекисей, т. е. от того, какое количество продуктов окисления успело образоваться до этого момента. Скорость распада перекиси определялась по формуле:

$$w_{\text{пер}} = k(t) [\text{пер}],$$

где  $k(t)$  — константа скорости распада, соответствующая разложению перекиси в среде *n*-декана, окислявшегося в течение времени  $t$ ; [пер] — концентрация перекиси, соответствующая этому времени. Так была получена кинетическая кривая скорости распада перекиси в процессе окисления *n*-декана (рис. 1, кривая 1). На этом же рисунке приведена кинетическая кривая накопления стабильных продуктов окисления, полученная путем суммирования количеств образовавшихся спиртов, карбонильных соединений, кислот и эфиров, определенных в отдельности (рис. 1, кривая 3), и кривая скорости накопления этих продуктов (кривая 2), полученная дифференцированием кинетической кривой 3. Нетрудно убедиться, что кривая скорости образования стабильных продуктов окисления по своему характеру весьма близко воспроизводит кривую скорости распада перекиси, хотя по абсолютной величине несколько ее превышает. Такое совпадение скоростей распада перекисей и образования продуктов окисления свидетельствует о том, что все эти продукты образуются в результате превращений перекисей.

Таким образом, на примере окисления *n*-декана было показано, что и в случае предельных углеводов первичным продуктом окисления являются перекиси.

В работах, посвященных изучению строения первичных перекисей [15], установлено, что при окислении всех классов углеводов (предельные, олефины, циклопарафины, алкилароматические, гидроароматические углеводороды) образуются гидроперекиси типа ROOH (RH — исходный углеводород). Взаимное расположение атомов C и H в радикале R<sup>•</sup>, входящем в молекулу гидроперекиси, остается таким же, как и в исходном углеводороде.

Энергия диссоциации связи O—O в гидроперекисях составляет 30—40 ккал/моль, что обуславливает их относительную неустойчивость и связанную с этим легкость превращения в стабильные продукты окисления.

С распадом гидроперекисей в процессе окисления, помимо их участия в последовательном образовании конечных продуктов, связывается также характерное для окисления углеводов явление автоускорения процесса.

Согласно общепринятым представлениям, автоускорение обуславливается образованием новых активных центров за счет молекулы какого-либо продукта цепной реакции, т. е. с вырожденным разветвлением цепей. Веществом, ответственным за вырожденные разветвления, при окислении углеводов могут являться гидроперекиси, распад которых по мономолекулярной реакции  $ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + \bullet OH$  приводит к появлению в системе новых свободных радикалов.

Скорость такого мономолекулярного распада гидроперекиси не зависит от того, происходит ли одновременно окисление углеводорода, или кислород в системе полностью отсутствует. Поэтому данные о скорости распада гидроперекиси в отсутствие кислорода дают нам также сведения о скорости вырожденного разветвления в процессе окисления. При этом, однако, последняя отнюдь не равна непосредственно измеряемой скорости распада гидроперекисей.

Кинетика распада гидроперекисей в растворах имеет сложный характер, зависящий от условий протекания процесса. С изменением начальной концентрации гидроперекиси изменяется порядок реакции распада. Так, например (рис. 2), при распаде гидроперекиси циклогексила в циклогексане первый порядок реакции хорошо соблюдается при малых концентрациях гидроперекиси (до 0,0252 M), при концентрации же 0,111 M наблюдается резкое отклонение от этого закона [16]. Рост константы скорости распада гидроперекиси с ростом начальной концентрации гидроперекиси отмечается и при распаде трет. бутилгидроперекиси в *n*-октане [17].

Скорость распада перекиси и характер кинетических кривых изменяется также при переходе от одного растворителя к другому. При распаде трет. бутилгидроперекиси в бензиловом спирте при 73,5° и концентрации гидроперекиси 0,5 M через 5 час. после начала реакции наблюдается 99%-ное разложение гидроперекиси, тогда как за это же время в других растворителях (бензол, пиридин, ксилол, СН<sub>3</sub>ОН и др.), практически никакого распада не происходит [18].

При распаде гидроперекиси кумола в ди-*n*-бутиловом эфире (рис. 3) наблюдаются резкие отклонения скорости распада от уравнения первого порядка, в другом же растворителе — мезитилене (рис. 4) первый порядок соблюдается хорошо [18].

В цитированной выше работе [13] мы показали, что на скорость распада гидроперекисей существенно влияют также продукты их дальнейших превращений. Константа скорости распада гидроперекиси децила в

декане, содержащем продукты окисления, закономерно падает по мере увеличения глубины окисления (рис. 5).

Величина предэкспоненциального множителя в выражениях констант скоростей, полученных непосредственно из кинетических кривых распада гидроперекисей, при значительных начальных концентрациях много меньше, чем в случае истинного мономолекулярного процесса. Так, для константы скорости распада гидроперекиси тетралина в тетралине получено выражение [19].

$$k = 0,93 \cdot 10^9 e^{-24400/RT} \text{ сек}^{-1}$$

$$k = 2,2 \cdot 10^9 e^{-24400/RT} \text{ сек}^{-1} \quad [20]$$

для гидроперекиси децила в среде окисленного н. декана мы получили [13].

$$k = 2,2 \cdot 10^9 e^{-24400/RT} \text{ сек}^{-1}.$$

Это еще раз подтверждает, что полученные таким образом величины констант скоростей представляют собой эффективные константы какого-то сложного процесса.

Сложный характер кинетических закономерностей, наблюдаемых при распаде гидроперекисей, большинство авторов [20—23] объясняет тем, что образующиеся в результате мономолекулярного разрыва связи O—O в гидроперекисях свободные радикалы индуцируют цепной процесс раз-

Рис. 2. Кинетические кривые распада гидроперекиси циклогексана в циклогексане при 150° при начальных концентрациях: 1 — 0,0252 М и 2 — 0,111 М;  $[P]$  и  $[P_0]$  — текущая и начальная концентрации гидроперекиси. Масштаб — полулогарифмический

ложения гидроперекисей, который накладывается на мономолекулярный распад. Так, предположение о наличии индуцированного распада перекиси

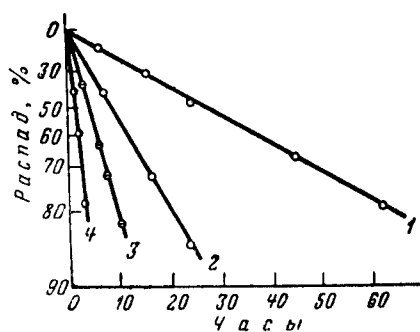


Рис. 3. Кинетические кривые распада гидроперекиси кумола в ди-н. бутиловом эфире при 117° при разных начальных концентрациях гидроперекиси:

1 — 0,08 М, 2 — 0,44 М; 3 — 0,44 М, причем растворитель содержит продукты разложения гидроперекиси

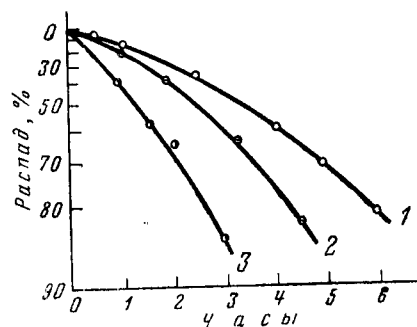


Рис. 4. Кинетические кривые распада гидроперекиси кумола в мезитиле при начальной концентрации 0,034 М

1 — 113°, 2 — 128°, 3 — 138°, 4 — 154,5°

позволяет понять смысл выражения для зависимости скорости распада от концентрации гидроперекиси, полученного в ряде случаев, например

для распада гидроперекиси кумола в кумоле [21]:

$$\frac{dP}{dt} = k_1P + k_2P^{3/2} \quad (1)$$

и для распада гидроперекиси децила в декане [22] и гидроперекиси 1,4-

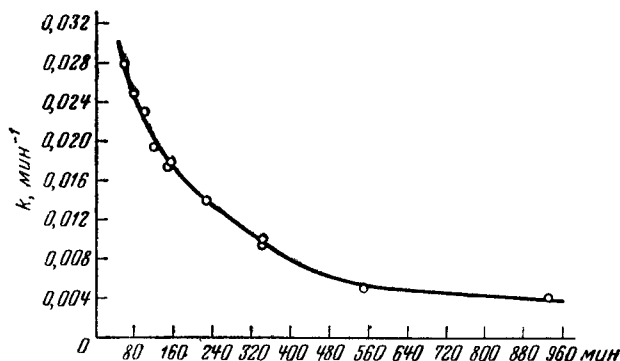


Рис. 5. Изменение константы скорости  $k$  распада перекисей в ходе окисления н. декана при  $140^\circ$

диметилциклогексила в 1,4-диметилциклогексане:

$$\frac{dP}{dt} = k_1P + k_2P^2.$$

Первый член уравнения такого типа дает скорость первичного распада, а второй — индуцированного цепного распада гидроперекиси. Приняв это допущение, можно определить константу скорости элементарного акта. Для этого выражение (1) следует переписать в виде

$$\frac{w}{P} = k_1 + k_2P^{1/2}$$

и определить  $k_1$  и  $k_2$  графическим путем из экспериментальных данных о зависимости  $\frac{w}{P}$  от  $P^{1/2}$ .

Полученные таким образом выражения для истинных констант распада некоторых гидроперекисей приведены в таблице.

Константы скорости элементарного акта мономолекулярного распада гидроперекиси

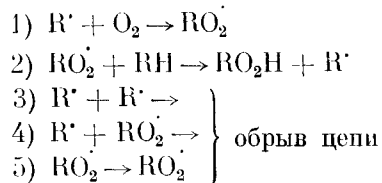
Гидроперекись	Константа скорости, сек <sup>-1</sup>
Гидроперекись	
кумола . . . . .	$2,7 \cdot 10^{12} e^{-30400/RT}$
н. декана . . . . .	$0,8 \cdot 10^{12} e^{-31700/RT}$
1,4-диметилциклогексана . . . . .	$1,6 \cdot 10^{13} e^{-32800/RT}$
Трет. бутилгидроперекись . . . . .	$10^{15} e^{-35000/RT}$

Численные значения предэкспоненциальных множителей, приведенные в таблице, близки к тем значениям, которые наблюдаются обычно в случае мономолекулярных реакций. Энергии активации близки к значениям энергии активации распада диалкил- и диацилперекисей. Это показывает, что в приведенных случаях действительно получены истинные константы скорости элементарных актов.

Сведения о механизме вырожденного разветвления могут быть получены также из определяемой на опыте зависимости суммарной скорости окисления от концентрации гидроперекиси:

$$w = f[\text{ROOH}].$$

Согласно общепринятому механизму жидкофазного окисления



в области больших давлений кислорода обрыв цепи происходит главным образом по реакции (5). Скорость реакции в этом случае описывается уравнением

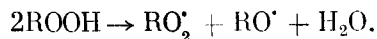
$$w = k_2 k_5^{-1/2} [\text{RH}] w_{11}^{1/2}$$

Отсюда может быть получено выражение для скорости иницирования, соответствующей скорости разветвления, т. е. скорости первичного распада перекиси на радикалы.

$$w_{11} = \frac{k_5}{k_2^2 [\text{RH}]^2} \{f([\text{ROOH}])\}^2.$$

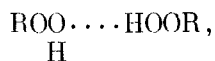
Это уравнение предусматривает линейную зависимость между скоростью окисления и концентрацией гидроперекиси; и действительно, наблюдаемая на опыте зависимость между этими величинами, как правило, линейна [24—26]. Однако такая зависимость не согласуется с предположением о мономолекулярном распаде перекисей, скорость которого должна быть пропорциональна квадратному корню из концентрации гидроперекиси (или количества поглощенного  $\text{O}_2$ ).

Для объяснения этого факта было выдвинуто предположение [27], что при не очень малых концентрациях гидроперекиси распад гидроперекиси на радикалы протекает не мономолекулярным, а бимолекулярным путем по реакции:



Тепловой эффект этой реакции, если для величины энергии связи  $\text{O}-\text{O}$  принять значение  $30 \text{ ккал/моль}$ , равен  $4 \text{ ккал}$ , т. е. энергетически она значительно более выгодна, чем мономолекулярный распад. Так как процесс сопровождается более сложной перестройкой связи, чем в случае прямого разрыва связи  $\text{O}-\text{O}$ , истинная энергия активации процесса, несомненно, отлична от нуля, и наблюдаемая энергия активации должна быть больше  $4 \text{ ккал}$ . Но тем не менее можно ожидать, что в некоторых случаях при не слишком малых концентрациях гидроперекиси бимолекулярный распад пойдет с большей скоростью, чем мономолекулярный.

Первым актом такого бимолекулярного процесса является образование комплекса с водородной связью типа



облегчающего дальнейшие реакции [27].



Подтверждением такой точки зрения служат опыты с добавками к окисляющемуся углеводороду веществ, препятствующих образованию водородной связи между молекулами гидроперекиси—в этом случае наблюдается переход от бимолекулярного распада перекиси к мономолекулярному. На бимолекулярный характер распада гидроперекисей указывают как будто и полученные недавно данные [28] по теплоте образования гидроперекисей, величина которой для ряда гидроперекисей (циклогексана, н. гексана, н. гептана, метилциклогексана и тетралина) оказалась равной  $\sim 26$  ккал/моль. Если же принять, что энергия диссоциации связи O—O в гидроперекисях равна энергии диссоциации той же связи в  $H_2O_2$  (34 ккал/моль), то теплота образования гидроперекиси должна равняться 7 ккал/моль. Это расхождение автор объясняет тем, что связь O—O в гидроперекисях не идентична со связью O—O в  $H_2O_2$  и что она равна не 34, а 53 ккал/моль.

Нам представляется, что малая по сравнению с последней величиной энергия активации элементарного акта распада гидроперекиси (30 ккал/моль) может быть обусловлена тем, что разрыв связи O—O происходит бимолекулярно за счет реакции с растворителем.

Однако экспериментальные данные по распаду ди-трет. бутилперекиси в газовой фазе в присутствии толуола в качестве газа — носителя свидетельствуют о мономолекулярном распаде перекиси [29]. Следовательно, для достоверности нашего предположения требуется принять далее, что механизм распада гидроперекисей и диалкилперекисей различен, что мало вероятно.

Сведения о кинетике распада первично образующихся гидроперекисей имеют большое значение и для изучения последовательности образования продуктов окисления.

В ходе окисления помимо гидроперекисей происходит накопление стабильных продуктов окисления — спиртов, карбонильных соединений, кислот, сложных эфиров и соединений со смешанными функциями.

Для установления механизма образования этих продуктов необходимо прежде всего выяснить, в какой мере образование их связано с первично образующимися гидроперекисями, т. е. являются ли они продуктами непосредственного распада гидроперекисей, или появляются в результате вторичных реакций.

Одним из главных путей решения этого вопроса является изучение механизма распада гидроперекисей в отсутствие кислорода. Из экспериментальных данных, полученных многими авторами, следует, что вещества, образующиеся при распаде первичных и вторичных гидроперекисей, содержат в своей молекуле столько же углеродных атомов, сколько и в исходной гидроперекиси. В случае же распада третичных гидроперекисей происходит разрыв углеродной цепи молекулы гидроперекиси. При распаде первичных гидроперекисей образуются вода и спирт [30], вторичные дают спирт и кетон [20, 26], третичные — спирты с числом атомов углерода таким же, как и в молекуле гидроперекиси, и кетоны с меньшим числом атомов углерода [31]. Так, например, главными продуктами распада гидроперекиси циклогексила являются циклогексанол и циклогексанон [32], при распаде гидроперекиси тетралина образуется  $\alpha$ -тетралон и тетралол [20]. При распаде гидроперекиси децила в н. декане, по нашим данным, образуются эквивалентные количества спиртов и карбонильных соединений [33].

Третичная бутилгидроперекись, распадаясь, дает трет. бутиловый спирт и ацетон [31].

Для выяснения последовательности образования устойчивых продуктов окисления п. декана мы в работе с Л. С. Вартамян и Н. М. Эмануэлем [33]

применили кинетический прием, использующий те изменения в системе, которые произойдут с кинетикой накопления этих продуктов, если один из них (одно звено последовательности) будет удален из сферы реакции. Больше всего для этой цели подходят перекисные соединения, которые являются первичными промежуточными продуктами.

Ясно, что наиболее сильно удаление перекисей должно сказаться на кинетике образования вещества, следующего за перекисями в последовательности превращения продуктов окисления. Меньшие изменения должны наблюдаться для более отдаленных звеньев последовательности вплоть до практически полной нечувствительности к процедуре разрушения перекисей кинетики образования некоторых веществ.

Практически этот кинетический прием осуществлялся следующим образом. Окисление *n*. декана при 140° проводилось в течение некоторого времени, достаточного для накопления 2 мол. % перекиси. При этом в системе образовывались также спирты, карбонильные соединения и кислоты. Затем подача кислорода заменялась продувкой азота, тщательно очищенного от следов кислорода, и в сосуд вводилась не растворимая в *n*. декане соль марганца, использовавшаяся в качестве катализатора для разрушения гидроперекиси. Таким образом, процесс окисления не имел места, и определяемые в смеси дополнительные количества спиртов и кетонов образовывались лишь за счет распада гидроперекисей. В соответствии с этим на кинетических кривых накопления продуктов реакции (рис. 6) в момент разрушения перекиси (этот момент на рис. 6 отмечен стрелкой) наблюдается резкий спад концентрации перекиси и быстрое увеличение концентрации спиртов и кетонов. Затем катализатор отфильтровывался, и процесс окисления возобновлялся.

Из кинетических кривых рис. 6 видно, что концентрация спиртов первое время после возобновления окисления падает, проходит через минимум и начинает расти лишь тогда, когда в системе накапливается достаточное количество перекиси. Это показывает, что спирты образуются непосредственно из перекисей и в отсутствие перекисей идут лишь процессы расходования спиртов. Значительно в меньшей степени сказывается удаление перекисей на кинетике накопления карбонильных соединений. На кинетической кривой карбонильных соединений также наблюдается некоторый спад концентрации. Однако восстановление нормального режима образования карбонильных соединений наступает значительно быстрее, чем в случае спиртов. Это происходит потому, что карбонильные соединения образуются не только в результате распада перекисей, но и каким-то другим параллельным путем, скорее всего из спиртов.

Что касается кислот, то на их кинетической кривой в момент разрушения перекиси практически не наблюдается никакого излома. Это означает, что удаление перекисей никак на кинетике накопления кислот не сказывается и, следовательно, кислоты непосредственно из перекисей не образуются.

Мы проанализировали также математически, как должна изменяться форма кинетических кривых накопления продуктов окисления при наличии определенной последовательности в их образовании для случая удаления из зоны реакции первичного промежуточного продукта — гидроперекиси. Расчет проведен в предположении, что образование гидроперекисей идет по цепной схеме с вырожденными разветвлениями, а их распад — с образованием спиртов и кетонов и переход спиртов в кетоны и кетонов в кислоты происходит по реакции первого порядка.

На рис. 7 приведены кинетические кривые, полученные в результате такого расчета. Как видно из сопоставления рис. 6 и 7, расчетные кривые

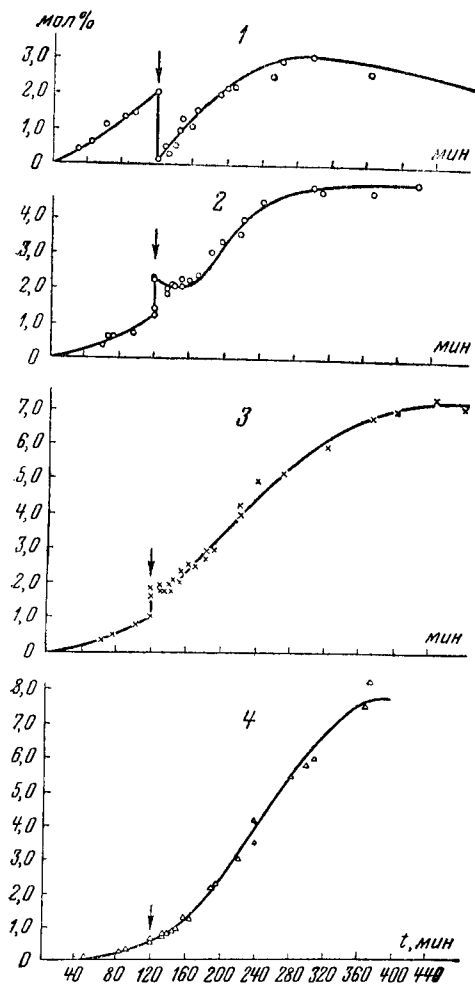


Рис. 6. Кинетические кривые накопления:

1 — перекисей; 2 — спиртов;  
3 — карбонильных соединений и  
4 — кислот при окислении н. декана  
при 140° в опытах с разрушением  
промежуточных перекисей. Время  
разрушения перекисей указано  
стрелкой

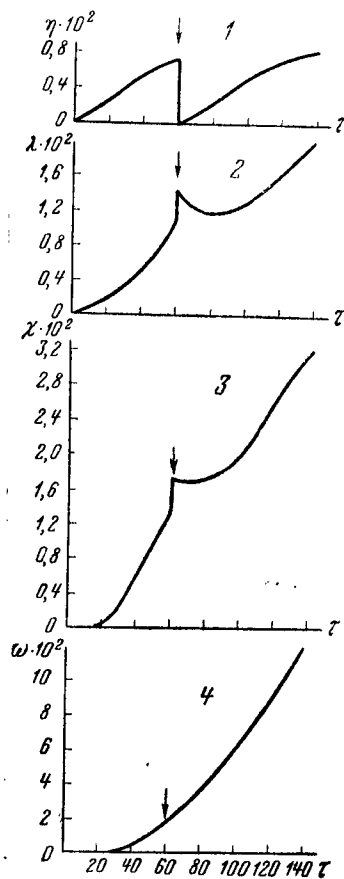
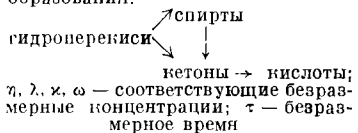


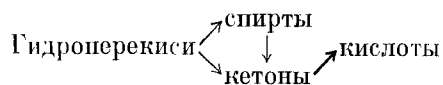
Рис. 7. Кинетические кривые накопления:

1 — перекисей; 2 — спиртов;  
3 — карбонильных соединений и  
4 — кислот, рассчитанные в предположении  
последовательности их образования:



имеют такой же вид, как и опытные кривые, что дополнительно подтверждает правильность выводов, сделанных из рассмотрения опытных данных.

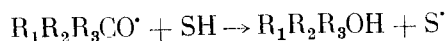
Таким образом, на основе кинетических и химических данных по окислению н. декана можно сделать вывод о наличии следующей последовательности образования продуктов окисления



Такая же последовательность образования продуктов была установлена при изучении окисления циклогексана с применением метода меченых атомов [34]. Эти исследования показали, что практически весь определяемый в продуктах реакции циклогексанол образуется из гидроперекиси циклогексила. В дальнейшем ходе окисления весь циклогексанол переходит в циклогексанон. Однако циклогексанол не является единственным источником циклогексанона; не менее 50% последнего образуется непосредственно из гидроперекиси циклогексила.

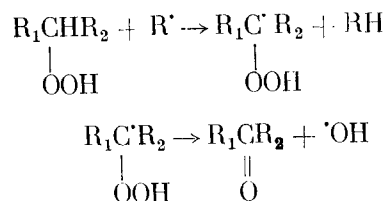
Циклогексанон, в свою очередь, переходит далее в адипиновую кислоту. Таким образом, эти работы по изучению последовательности образования продуктов реакции свидетельствуют о наличии в суммарном процессе окисления макроскопических стадий образования кетонов и спиртов из гидроперекисей и дальнейшего окисления спиртов в кетоны и кетонов в кислоты. Что же касается элементарного механизма каждой стадии в отдельности, то следует сказать, что этот вопрос, к сожалению, почти совершенно не изучен. Существует лишь несколько в значительной степени гипотетических схем, основанных на экспериментальных данных по составу конечных продуктов реакции.

Так, для распада третичных гидроперекисей предполагается промежуточное образование радикала  $R_1R_2R_3CO\cdot$ , способного затем реагировать двумя путями. Этот радикал может распадаться сам по себе, давая кетон (с меньшим числом атомов углерода) и соответствующий алкильный радикал. Второй путь — это взаимодействие радикала  $R_1R_2R_3CO\cdot$  с растворителем  $SH$  с образованием спирта:

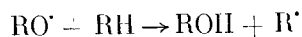


Относительные количества кетона и спирта в продуктах реакции будут определяться конкуренцией этих двух процессов. Чем слабее связь  $SH$  в молекуле растворителя, тем большее значение будет иметь второй путь превращения радикала  $R_1R_2R_3CO\cdot$  и тем, следовательно, больше будет отношение спирт : кетон в продуктах реакции.

Для образования кетонов из вторичных гидроперекисей наиболее вероятной представляется следующая схема:



Здесь  $R$  — любой из радикалов, присутствующих в системе. Спирты из вторичных гидроперекисей образуются, по-видимому, так же, как и из третичных гидроперекисей, при взаимодействии радикала  $RO\cdot$  с молекулой исходного углеводорода (или растворителя).



Таким образом, исследование роли перекисей при окислении приводит нас к выводу, что образование гидроперекисей в качестве молекулярного промежуточного продукта окисления определяет весь дальнейший ход процесса.

## ВЫВОДЫ

1. На основании анализа литературных данных показано, что гидроперекиси являются первичным молекулярным промежуточным продуктом реакции окисления углеводов.

2. Показано также, что в суммарном механизме окисления существенную роль играет распад гидроперекисей, зависящий от условий протекания процесса, и их взаимодействие с остальными компонентами реагирующей смеси. В результате процессов, протекающих при участии гидроперекисей (или молекул и радикалов, образовавшихся в результате превращений гидроперекисей), образуются все кислородсодержащие соединения, определяемые в окисленном углеводороде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах. ЖРФХО, 29, 373 (1897); С. г., 124, 951 (1897).
2. С. Engler. Ber., 30, 660 (1897).
3. Н. П. Семенов. Ценные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
4. Н. М. Эмануэль. Уч. зап. МГУ, 174, 101 (1955).
5. С. С. Медведев. Сб. Проблемы кинетики и катализа. Л.—М., Госхимиздат, 1940.
6. A. Robertson, W. A. Waters. Trans. Farad. Soc., 42, 201 (1946).
7. E. H. Farmer, D. A. Sutton. J. Chem. Soc., 1943, 119.
8. J. L. Bolland. Quart. Rev., 3, 1 (1949).
9. H. W. Melville, S. Richards. J. Chem. Soc., 1954, 944.
10. K. K. Hargrave, A. L. Morris. Trans. Farad. Soc., 52, 89 (1956).
11. К. И. Иванов, В. К. Савинова. ЖПХ, 8, 64 (1935).
12. J. P. Wibant, A. Strang. Proc. Kon. Neder. Akad. Wet., 54 B, 102 (1951).
13. Л. С. Вартамян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 30, 856 (1956).
14. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 29, 710 (1955).
15. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
16. A. Farkas, E. Passaglia. J. Am. Chem. Soc., 72, 3333 (1950).
17. E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. V. Seibold, W. E. Vanghan. Disc. Farad. Soc., 10, 242 (1951).
18. V. Stannett, R. B. Mesrobian. J. Am. Chem. Soc., 72, 4125 (1950).
19. К. И. Иванов, В. К. Савинова, С. Г. Михайлова. ДАН СССР, 25, 35 (1939).
20. A. Robertson, W. A. Wamers. J. Chem. Soc., 1948, 1578.
21. J. W. Z. Fordham, H. Z. Williams. Canad. J. Res., 27B, 943 (1949).
22. C. H. Twigg. Disc. Farad. Soc., 14, 240 (1953).
23. N. Stannett, R. B. Mesrobian. Disc. Farad. Soc., 14, 242 (1953).
24. J. L. Bolland, G. Gee. Trans. Farad. Soc., 42, 236 (1946).
25. W. Kern, H. Willerginos. Makromolek. Chem., 1, 1 (1955).
26. L. Bateman, H. Hughes, A. L. Morris. Disc. Farad. Soc., 14, 190 (1953).
27. L. Bateman. Quart. Rev., 8, 147 (1954).
28. W. Pritzkow, K. A. Müller. Ber., 89, 2318 (1956).
29. J. Murawski, J. S. Roberts, M. Szwarc. J. Ch. Phys., 19, 698 (1951).
30. E. J. Harris. Proc. Roy. Soc., 173A, 126 (1939).
31. N. A. Milas, D. M. Surgenor. J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).
32. И. В. Березин, Е. Г. Денисов, Н. М. Эмануэль. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 273.
33. Л. С. Вартамян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 30, 862 (1956).
34. И. В. Березин, Л. Синопкина, Б. Г. Дзанттиев, Н. Ф. Казапская, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 31, № 3, 537 (1957).

---

## НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Д. Г. Кнорре*

*(Институт химической физики АН СССР)*

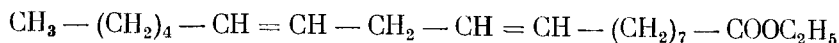
Окисление углеводородов — чрезвычайно сложный химический процесс, представляющий собой совокупность большого числа параллельных и последовательных, независимых и сопряженных макроскопических стадий. Даже для решения вопроса о последовательности образования устойчивых продуктов окисления до самого последнего времени не существовало достаточно общих и надежных методов. Тем более трудным представляется установление элементарного механизма окисления. В связи с этим в настоящее время достаточно надежные сведения имеются лишь об элементарном механизме первой стадии окисления — образовании гидроперекиси соответствующего углеводорода.

Возможность получить сведения об элементарном механизме образования гидроперекиси обусловлена прежде всего возможностью получить достаточно надежные данные по кинетике этой реакции. В большом числе случаев можно провести окисление в таких условиях, что накопление гидроперекисей будет практически единственным процессом, не будет осложнено никакими другими реакциями. Существенным является также то обстоятельство, что в процессе образования гидроперекиси реагирующие частицы еще не претерпевают существенной перестройки. Действительно, большой экспериментальный материал показывает, что углеродный скелет  $\sigma$ -связей молекулы гидроперекиси имеет то же строение, что и у исходного углеводорода [1]. Происходит разрыв лишь одной связи C — H в молекуле, т. е. углеводород ведет себя так, как будто бы построен всего из двух структурных элементов; углеводородного радикала R' и атома H. Молекула O<sub>2</sub> также входит в состав молекулы гидроперекиси как единое целое, без разрыва связи между атомами кислорода. Таким образом, и исходные и конечные вещества рассматриваемой реакции построены из трех структурных элементов: R, O<sub>2</sub> и H. Следовательно, каков бы ни был механизм процесса, можно считать, что и промежуточные частицы в этом процессе должны быть построены из тех же элементов.

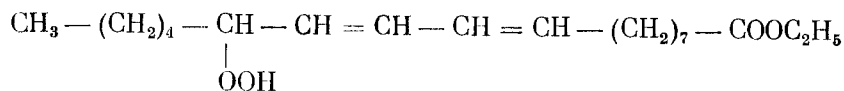
Ряд факторов: ускоряющее действие на реакцию добавок веществ, способных распадаться в условиях процесса окисления с образованием свободных радикалов (перекиси, динитрил азоизомаляной кислоты), ускоряющее действие света на реакцию, квантовые выходы фотохимического окисления, намного превышающие единицу, наконец, чувствительность реакции к действию ингибиторов — доказывают, что образование гидроперекисей идет по цепному механизму, т. е. в качестве промежуточных частиц в процессе окисления образуются свободные радикалы. Но из

имеющихся в нашем распоряжении структурных элементов можно построить в соответствии с правилами валентности лишь четыре свободных радикала:  $R\cdot$ ,  $RO_2\cdot$ ,  $H\cdot$  и  $HO_2\cdot$ . Это резко ограничивает число мыслимых цепных процессов, по которым может развиваться процесс окисления.

При этом крайне существенным является тот факт, что в ходе окисления углеводов с двойными связями наблюдается миграция одной из  $\pi$ -связей. Так, из метил- или этиллинолеата [2]:



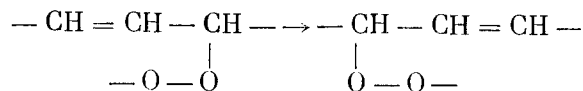
образуются гидроперекиси строения:



и



Так как в тех условиях, в которых идет окисление этиллинолеата, ни в молекуле гидроперекиси, ни в молекуле исходного эфира двойная связь перемещаться не может, то ясно, что миграция происходит в какой-то промежуточной частице. Образование атомов  $H\cdot$  или радикалов  $HO_2\cdot$  не может способствовать миграции  $\pi$ -связи в радикале  $R\cdot$ . Наоборот, в радикале  $RO_2\cdot$  такая миграция представляется вполне естественной:



В радикале  $R\cdot$  такая миграция просто неизбежна, поскольку при отрыве атома  $H$  в  $\alpha$ -положении к двойной связи образуется сопряженная система из трех (в случае этиллинолеата — пяти)  $p$ -электронов и свободная валентность «размазывается» между двумя крайними углеродными атомами сопряженной системы:

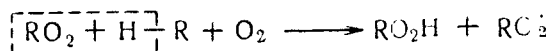
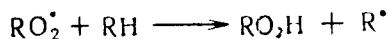
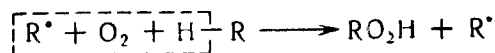
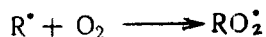


так что дальнейшее присоединение может идти в два различных положения.

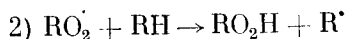
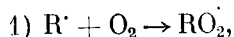
Таким образом, факт миграции  $\pi$ -связи в ходе окисления доказывает, что в качестве промежуточных частиц — носителей цепи — выступают радикалы  $R\cdot$  и  $RO_2\cdot$  или, по крайней мере, один из них.

Так как радикалы  $R\cdot$  и  $RO_2\cdot$  должны вести цепь, то они должны вступать в реакцию с молекулами исходных веществ. Но таких реакций (по крайней мере, если ограничиться бимолекулярными и тримолекуляр-

ными процессами) можно представить себе только четыре:



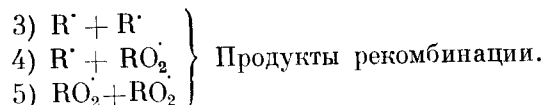
Тримолекулярные механизмы развития цепи, однако, не дают возможности объяснить наблюдаемую на опыте зависимость скорости окисления от концентрации кислорода (точнее, от пропорционального этой концентрации давления кислорода  $p_{O_2}$  в газовой фазе). Поэтому из имеющихся в литературе данных по кинетике и химизму реакции образования гидроперекисей однозначно вытекает, что эта реакция развивается по схеме



Следовательно, скорость процесса окисления равна

$$w = k_2 [RO_2^{\cdot}] [RH].$$

Будем считать, что зарождение цепей<sup>3</sup> идет со скоростью  $w_n$ , причем зарождаются радикалы  $R^{\cdot}$ , а обрыв цепей идет путем рекомбинации свободных радикалов в объеме:



Тогда система дифференциальных уравнений для концентрации радикалов  $R^{\cdot}$  и  $RO_2^{\cdot}$  принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[R^{\cdot}]}{dt} &= w_n - k_1 [R^{\cdot}] [O_2] + k_2 [RO_2^{\cdot}] [RH] - 2k_3 [R^{\cdot}]^2 - k_4 [R^{\cdot}] [RO_2^{\cdot}], \\ \frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} &= k_1 [R^{\cdot}] [O_2] - k_2 [RO_2^{\cdot}] [RH] - k_4 [R^{\cdot}] [RO_2^{\cdot}] - k_5 [RO_2^{\cdot}]^2. \end{aligned}$$

Полагая концентрации радикалов квазистационарными (т. е. пренебрегая величинами  $d[R^{\cdot}]/dt$  и  $d[RO_2^{\cdot}]/dt$  по сравнению со скоростями элементарных стадий процессов) и считая цепи достаточно длинными (т. е. пренебрегая скоростями зарождения и гибели по сравнению со скоростями продолжения цепей), получаем:

$$6) w_n = 2(k_3 [R^{\cdot}]^2 + k_4 [R^{\cdot}] [RO_2^{\cdot}] + k_5 [RO_2^{\cdot}]^2) \frac{[RO_2^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]} = \frac{k_1 [O_2]}{k_2 [RH]},$$



откуда для скорости окисления получаем выражение:

$$7) w = \frac{k_2 [\text{RH}] w_{\text{и}}^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2 \left( k_5 + \frac{k_4 k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]} + \frac{k_3 k_2^2 [\text{RH}]^2}{k_1^2 [\text{O}_2]^2} \right)}}.$$

Из (7) в согласии с экспериментальными данными следует, что скорость должна быть при прочих равных условиях пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования (например, корню квадратному из интенсивности света при фотохимическом инициировании, концентрации перекиси бензоила при инициировании перекисью бензоила, распадающейся мономолекулярно с образованием свободных радикалов). Следует отметить, что в случае линейного обрыва цепей имела бы место линейная зависимость скорости от  $w_{\text{и}}$ . Таким образом, предположение о квадратичном обрыве полностью подтверждается на опыте.

При малых давлениях  $\text{O}_2$  (7) принимает вид:

$$8) w = k_1 k_3^{-\frac{1}{2}} [\text{O}_2] w_{\text{и}}^{\frac{1}{2}},$$

т. е. скорость должна быть пропорциональной давлению кислорода. Это соотношение имеет место, если:

$$\frac{k_3 k_2^2 [\text{RH}]^2}{k_1^2 [\text{O}_2]^2} \gg \frac{k_4 k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]} \text{ и } k_5,$$

что, согласно (6), эквивалентно неравенствам:

$$\begin{aligned} k_3 [\text{R}'^2] &\gg k_4 [\text{R}' [\text{RO}_2], \\ k_3 [\text{R}'^2] &\gg k_5 [\text{RO}_2]^2. \end{aligned}$$

Таким образом, линейная зависимость скорости окисления от давления  $\text{O}_2$  имеет место при таких концентрациях  $\text{O}_2$ , когда основным типом обрыва является рекомбинация радикалов  $\text{R}'$ .

Наоборот, если основным типом обрыва становится рекомбинация радикалов  $\text{RO}_2$  (что имеет место при достаточно больших давлениях кислорода), то нетрудно убедиться, что

$$9) w = k_2 k_5^{-\frac{1}{2}} [\text{RH}] w_{\text{и}}^{\frac{1}{2}}.$$

Таким образом, при достаточно больших давлениях скорость окисления не должна зависеть от давления  $\text{O}_2$  и достигает предельного значения  $w_{\infty}$ , определяемого формулой (9). Многочисленные опытные данные показывают, что во всех случаях зависимость скорости окисления от давления кислорода действительно имеет такой характер [4].

В выражениях (8) и (9) входят одинаковые комбинации констант скорости продолжения и обрыва цепи с той лишь разницей, что при малых давлениях это константы скорости реакций радикала  $\text{R}'$ , а при больших давлениях — радикала  $\text{RO}_2$ .

Основная масса работ по изучению элементарных реакций окисления осуществлена в области, где выполнимо соотношение (9) и потому в дальнейшем мы будем рассматривать в основном элементарные реакции радикала  $\text{RO}_2$ . Но следует помнить, что все соотношения, которыми мы

будем пользоваться, применимы и для элементарных реакций радикала  $R\cdot$ , только измерения должны проводиться в области малых давлений  $O_2$ , когда выполняется соотношение (8).

При помощи соотношения (9) может быть вычислено произведение  $k_2k_5^{-1/2}$ , т. е. комбинация двух констант элементарных реакций. Для этой цели надо применять такой способ иницирования, чтобы скорость иницирования была известна. Для этого обычно используется либо фотохимическое иницирование, либо иницирование перекисью бензоила или динитрилом азоизомасляной кислоты, скорость распада которых известна. Температурная зависимость этой величины дает разность энергий активации  $E_2 - \frac{1}{2}E_5$ . Поскольку  $E$  есть энергия активации рекомбинации двух радикалов, то она не должна сильно отличаться от нуля и, следовательно:

$$E - \frac{1}{2}E_5 = E_2 - \frac{1}{2}E_5 \approx E_2,$$

т. е., зная энергию активации суммарной реакции и энергию активации процесса иницирования, можно определить энергию активации элементарной реакции (2) продолжения цепи. Полученные таким образом величины  $E_2$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия активации реакции продолжения цепи  $RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot$  для различных углеводородов

Углеводород	Величина энергии активации		Углеводород	Величина энергии активации	
	из кинетических данных	рассчитанная по формуле Поляни		из кинетических данных	рассчитанная по формуле Поляни
Этиллинolenат . . . . .	5,0 [3]	5,5	Гексадецен-1 . . . . .	12,1 [3]	7,0
Этиллинoleат . . . . .	4,2 [4]		4-Метилгексен-3 . . . . .	8,1 [3]	
	5,0 [5]	6,5	2,4,4-Триметилпентен-1 . . . . .	12,5 [3]	
Тетралин . . . . .	5,7 [6]		Циклогексен . . . . .	8,5 [3]	
	4,3 [7]	1-Метилциклогексен . . . . .	8,0 [3]		
Сквален . . . . .	9,3 [3]	1,2-Диметилциклогексен . . . . .	7,5 [3]		
	6,8 [3]	1,3,5-Триметилциклогексен . . . . .	7,0 [3]		
Октен-1 . . . . .	7 [3]	Метилолеат . . . . .	8,0 [8]	14,5	
	11,3 [3]	н. Декан . . . . .	11,5 [9]		

Недавно аналогичный путь определения энергии активации был применен автором совместно с Э. К. Майзуз и Н. М. Эмануэлем [9] для случая окисления н. декана, в ходе которого наряду с образованием перекиси с соизмеримой скоростью идет ее разрушение. Кинетика накопления гидроперекисей изучалась в области больших давлений  $O_2$ , когда единственным путем обрыва была рекомбинация радикалов  $RO_2\cdot$ . Никакого постороннего источника иницирования не использовалось, так что инициатором служила сама образующаяся перекись. Скорость накопления перекисей в этих

условиях равна:

$$w = k_2 k_6^2 [\text{ROOH}]^2 k_5^{-2} [\text{RH}] - k_7 [\text{ROOH}],$$

где  $k_6$  — константа скорости мономолекулярного распада перекиси на два радикала, а  $k_7$  — эффективная константа скорости суммарного распада перекиси, который также идет по мономолекулярному закону. Согласно этому уравнению, кинетическая кривая накопления перекисей должна быть S-образной кривой с максимальной скоростью в точке перегиба кривой, равной

$$w_{\text{макс}} = \frac{k_2^2 k_6 [\text{RH}]^2}{4 k_5 k_7}.$$

Поскольку энергии активации  $E_6$  истинного мономолекулярного распада перекиси [10] и  $E_7$  — эффективная энергия активации суммарного распада [11] — известны, то, определяя энергию активации  $E$  брутто-процесса накопления перекисей, оказалось возможным найти величину  $E_2$ :

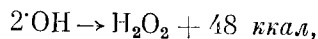
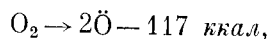
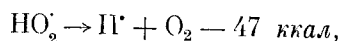
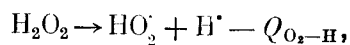
$$E_2 = \frac{1}{2} (E + E_7 - E_6)$$

(полагая  $E_5 = 0$ ).

Величины энергии активации реакции (2) могут быть оценены, исходя из величин энергий разрываемых связей C—H  $Q_{\text{R-H}}$  при помощи соотношения Поляни. Тепловой эффект реакции (2)  $q$  равен

$$q = Q_{\text{RO}_2\text{-H}} - Q_{\text{R-H}},$$

где  $Q_{\text{RO}_2\text{-H}}$  — энергия связи OH в молекуле гидроперекиси. Последняя не должна существенно зависеть от природы радикала R, поскольку он отделен от этой связи двумя простыми связями и, следовательно, не сильно отличается от величины энергии связи OH в перекиси водорода. Последняя может быть вычислена из следующего термохимического цикла [12]:



откуда  $Q_{\text{RO}_2\text{-H}} = 90 \text{ ккал}$ .

Для величин энергий связи C—H в углеводородах нами приняты следующие значения: для вторичной связи C—H в парафинах 94 ккал (по аналогии с *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>—H); для связи C—H в  $\alpha$ -положении к ароматическому ядру 76 ккал (по аналогии с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>—H) [13], для связи C—H в  $\alpha$ -положении к двойной связи 77 ккал (по аналогии с CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>—H) [10] для связи C—H в  $\alpha$ -положении к двум двойным связям 65 ккал (считая, что две двойные связи в  $\alpha$ -положении снижают энергию связи C—H в полтора раза сильнее, чем одна двойная связь).

Согласно соотношению Поляни [14], для эндотермической реакции энергии активации

$$E = 11,5 + 0,75 |q|,$$

а для экзотермической

$$E = 11,5 - 0,25q,$$

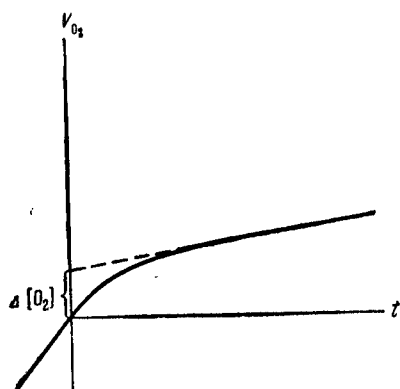
где  $q$  — тепловой эффект реакции.

В последней графе табл. 1 приведены для соответствующих классов углеводородов энергии активации реакции (2), вычисленные при помощи соотношения Поляни. Эти величины в большинстве случаев хорошо совпадают с найденными опытным путем. Наблюдаемые расхождения, возможно, связаны с тем, что у отдельных углеводородов в силу тех или иных структурных особенностей величины энергий связи С — Н отличаются от принятых при расчете значений.

Сочетание кинетических измерений с фотохимическими дает возможность найти абсолютные значения  $k_2$  и  $k_5$ . Для этой цели используются два метода — метод вращающегося сектора и метод фотохимического последействия.

Метод вращающегося сектора состоит в проведении фотохимического окисления при прерывистом освещении. Прерывистое освещение создается при помощи затемненного сектора, помещенного между источником света и реактором. Вращаясь с определенной частотой (отсюда название метода), сектор на определенные промежутки времени закрывает реактор от источника света, в результате чего скорость окисления оказывается меньше, чем при непрерывном освещении. Из зависимости средней скорости окисления от скорости вращения сектора можно рассчитать константу скорости рекомбинации радикалов  $\text{RO}_2\cdot$  —  $k_5$ . Соответствующие расчетные выражения очень громоздки и потому не приводятся.

Метод фотохимического последействия основан на измерении величины последействия — количества кислорода, поглощенного окисляемым углеводородом после выключения освещения сверх того, которое обеспечивает стационарное темновое окисление (см. рисунок).



Эффект фотохимического последействия

За начало отсчета взяты время и объем поглощенного кислорода, отвечающие моменту выключения света

Для этой величины может быть написано соотношение

$$\Delta[\text{O}_2] = \frac{k_2[\text{RH}]}{k_5} \ln \frac{w_{\text{T}} + w_{\text{св}}}{2w_{\text{T}}},$$

где  $w_{\text{T}}$ ,  $w_{\text{св}}$  — соответственно стационарные скорости окисления в темноте и на свету.

Таким образом, измеряя величину последействия и зная скорости темнового и фотохимического окисления, можно определить  $k_2 k_5^{-1}$ . В сочетании с известной из кинетических данных величиной  $k_2 k_5^{-\frac{1}{2}}$  это дает возможность разделить определить  $k_2$  и  $k_5$ .

В табл. 2 приведены вычисленные таким образом величины  $k_5$  и  $k_2$  для некоторых углеводов. Так как энергия активации  $E_2$  для этих углеводов известна, то  $k_2$  представлена в виде аррениусовской функции температуры.

Обращает на себя внимание, что как в случае реакции (2), так и в случае реакции (5), предэкспоненциальные множители (в случае реакции (5) они совпадают с величинами  $k_5$ , так как энергия активации  $E_5$  близка к нулю) оказываются на 4—7 порядков ниже, чем обычный фактор соударений. Причины этого в настоящее время совершенно не ясны.

Таблица 2

Константы скорости элементарных реакций продолжения ( $k_2$ ) и обрыва цепи ( $k_5$ ) для некоторых углеводов

Углеводород	$k_2$	$k_5$	Метод и литература
	см <sup>3</sup> /сек		
Октен-1 . . . . .	$10^{-17} e^{-7800/RT}$	$5 \cdot 10^{-16}$	ФП [15]
Циклогексен . . . . .	$2,8 \cdot 10^{-15} e^{-8500/RT}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	ВС [16]
1-Метилциклогексен . . . . .	$2,3 \cdot 10^{-15} e^{-8000/RT}$	$8 \cdot 10^{-16}$	ВС [16]
Этиллинолеат . . . . .	$2,8 \cdot 10^{-16} e^{-5700/RT}$	$8 \cdot 10^{-16}$	ВС [16]
Тетралин . . . . .	$3,2 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT}$	$3,7 \cdot 10^{-14}$	ФП [17]
	$4,5 \cdot 10^{-17} e^{-4300/RT}$	$6,8 \cdot 10^{-14}$	ВС [17]

Примечания: ФП — фотохимическое последствие; ВС — вращающийся сектор.

### ВЫВОДЫ

1. Из имеющихся в настоящее время в литературе данных по кинетике и химизму образования гидроперекисей в реакциях окисления углеводов однозначно следует, что эта реакция развивается по схеме

- 1)  $R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \cdot$ ,
- 2)  $RO_2 \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$ .

2. Энергии активации реакции (2), измеренные на опыте, как правило, хорошо совпадают с энергиями активации, вычисленными по формуле Поляни.

3. Предэкспоненциальные множители в реакции (2), вычисленные из абсолютных значений констант скоростей, полученных методами вращающегося сектора и фотохимического последствия, оказываются на 4—7 порядков ниже, чем следует из теории столкновений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоскисления углеводов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
2. N. A. Khan. Canad. J. Chem., 32, 1149 (1955).
3. J. L. Bolland. Trans. Farad. Soc., 46, 358 (1950).
4. P. George. Proc. Roy. Soc., 185A, 337 (1946); L. Bateman, G. Gee, A. L. Morris, W. F. Watson. Disc. Farad. Soc., 10, 250 (1951); A. L. Morris. Trans. Farad. Soc., 49, 1026 (1953).
5. J. L. Bolland. Trans. Farad. Soc., 44, 669 (1948).

6. L. Bateman, G. Gee, Proc. Roy. Soc., 195A, 376 (1948).
  7. C. H. Bamford, M. L. S. Dewar. Nature, 163, 215 (1949).
  8. J. L. Bolland, G. Gee. Trans. Farad. Soc., 42, 236 (1946).
  9. Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 112, № 3, 457 (1957)
  10. G. H. Twigg. Disc. Farad. Soc., 14, 240 (1953).
  11. Л. С. Вартамян, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 30, 856 (1956).
  12. S. N. Foner, R. L. Hudson. J. Chem. Phys., 23, 1364 (1955).
  13. Т. Котрелл. Прочность химической связи. М., ИЛ, 1956.
  14. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
  15. L. Bateman, G. Gee. Trans. Farad. Soc., 44, 669 (1948).
  16. L. Bateman, G. Gee. Proc. Roy. Soc., 195A, 391 (1948).
  17. J. L. Bolland. Proc. Roy. Soc., 186A, 218 (1946); C. H. Bamford, M. J. S. Dewar. Proc. Roy. Soc., 198A, 252 (1949).
-

## О ВЛИЯНИИ ПРОДУКТОВ МЕДЛЕННО РАЗВИВАЮЩЕЙСЯ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ НА ДЛИНУ НЕРАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПИ

Е. Т. Денисов

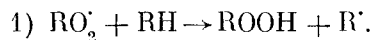
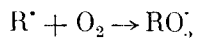
(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Процессы окисления жидких углеводородов и других органических соединений молекулярным кислородом по своему механизму являются цепными реакциями с вырожденными разветвлениями. Созданная Н. Н. Семеновым теория цепных вырожденно-разветвленных реакций вскрыла роль молекулярных промежуточных продуктов окисления, как веществ, обеспечивающих более легкое зарождение цепей и, таким образом, обуславливающих ускорение реакции по мере ее развития. Скорость медленно развивающейся цепной реакции (цепной неразветвленной и вырожденно-разветвленной реакции), как известно, равна произведению скорости зарождения цепей  $w$  на среднюю длину неразветвленной цепи  $v$ :  $v = w \cdot \nu$ .

В настоящее время достаточно хорошо выяснена зависимость скорости инициирования цепей от накопления продуктов окисления — перекисей, кетонов, альдегидов, которые увеличивают  $w$ . Однако в современной кинетической литературе совершенно не освещен вопрос о влиянии образующихся продуктов окисления на длину цепи  $\nu$ . Во всех кинетических работах, где обсчитываются те или иные цепные схемы окисления, допускается, что образующиеся продукты окисления не влияют на длину неразветвленной цепи в течение всего хода реакции.

Настоящая работа посвящена теоретическому рассмотрению на основе цепной теории вопроса о зависимости длины неразветвленной цепи от концентрации накопившихся в зоне реакции продуктов окисления. Такое рассмотрение приводит к выводу, что в общем случае длина цепи меняется с изменением состава окисляющейся смеси. Учет этого изменения позволяет объяснить ряд фактов, наблюдаемых при окислении углеводородов.

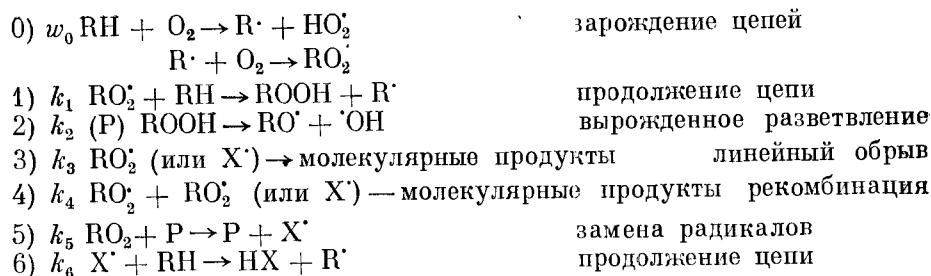
Согласно существующим представлениям, развитие цепи при жидкофазном окислении углеводородов осуществляется в виде последовательного чередования двух элементарных актов:



Согласно экспериментальным данным, скорость развития цепи определяется скоростью реакции (1). Однако эта схема справедлива только для начального периода, когда в зоне реакции еще мало накопилось продуктов окисления. По мере накопления в окисляющемся углеводороде продуктов реакции (перекисей, спиртов, кетонов, кислот) свободные

радикалы неизбежно с ними реагируют. Это приводит, естественно, к частичной замене радикалов  $ROO\cdot$  на радикалы иного строения, а следовательно, и другой реакционной способности. Так как образующиеся при окислении молекулярные промежуточные продукты, как правило, более реакционноспособны, чем исходный углеводород, то доля свободных радикалов из этих продуктов должна быть больше отношения концентраций этих продуктов к концентрации углеводорода. Если при этом эти новые радикалы значительно отличаются по своей активности от радикалов  $ROO\cdot$ , то накопление продуктов окисления в небольших концентрациях может привести к существенному изменению длины неразветвленной цепи и сказаться на кинетике окисления.

Для наглядности рассуждений целесообразно рассмотреть этот вопрос на примере окисления углеводорода  $RH$ , когда в результате окисления образуется единственный промежуточный молекулярный продукт  $P$ , обуславливающий вырожденное разветвление и цепным путем превращающийся в конечный продукт  $K$ . Для небольших глубин окисления можно пренебречь расходом промежуточного продукта  $P$  и рассматривать его как единственный продукт окисления. Общая схема рассматриваемой цепной реакции окисления будет выглядеть следующим образом:



Радикал  $X\cdot$ , образующийся из продукта  $P$ , может иметь различное строение. Если радикалы отрывают у продукта  $P$  атом водорода, связанный с углеродным атомом, то радикал  $X\cdot$  есть перекисный радикал, образовавшийся из соответствующего углеводородного радикала. Если происходит разрыв связи  $RO - H$ , то образуется радикал  $RO\cdot$ . Наконец, возможно образование радикалов  $\cdot OH$  и  $\cdot HOO$ .

Рассмотрим выражение для скорости образования продукта окисления. В чистом углеводороде скорость окисления равна

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_1 [RH] [RO_2\cdot].$$

В присутствии продукта окисления  $P$  получается несколько иное выражение:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[RH]}{dt} &= (k_1 [RO_2\cdot] + k_6 [X\cdot] [RH]) = \\
 &= \frac{k_1 [RO_2\cdot] + k_6 [X\cdot]}{[RO_2\cdot] + [X\cdot]} ([RO_2\cdot] + [X\cdot]) [RH].
 \end{aligned}$$

Нетрудно видеть, что выражение

$$\frac{k_1 [RO_2\cdot] + k_6 [X\cdot]}{[RO_2\cdot] + [X\cdot]}$$



есть не что иное, как среднее значение для константы скорости реакции продолжения цепи. При достаточно длинных цепях можно пренебречь как скоростью зарождения цепей, так и скоростью их гибели по сравнению со скоростью реакции продолжения цепи. В этом случае радикалы  $X\cdot$  будут образовываться со скоростью  $k_5[RO_2][P]$ , а исчезать со скоростью  $k_6[X\cdot][RH]$ . При стационарном режиме реакции, что выполняется для реакций окисления углеводородов в жидкой фазе, эти скорости равны, откуда отношение концентраций этих радикалов равно

$$\frac{[X\cdot]}{[RO_2]} = \frac{k_5[P]}{k_6[RH]} = \beta \frac{[P]}{[RH]}.$$

Подставляя это выражение в формулу для среднего значения константы скорости реакции продолжения цепи, получаем

$$k = \frac{k_1[RO_2] + k_6[X\cdot]}{[RO_2] + [X\cdot]} = \frac{k_1 + k_6\beta[P]/[RH]}{1 + \beta[P]/[RH]} = k_1 \frac{1 + \alpha\beta[P]/[RH]}{1 + \beta[P]/[RH]}. \quad (I)$$

Нетрудно видеть, что  $\alpha = \frac{k_6}{k_1}$  характеризует собой то относительное изменение длины цепи, которое наступает при полной замене радикалов  $ROO\cdot$  на радикалы  $X\cdot$ , а  $\beta$  характеризует степень такой замены, при  $\frac{[P]}{[RH]} = 1$ . Величина  $k$  меняется тем сильнее, чем больше величина  $\alpha$  отличается от 1 и чем больше величина  $\beta$ .

Интересно оценить те пределы, в которых может меняться длина цепи в зависимости от концентрации продуктов окисления. Величины  $\alpha$  и  $\beta$  будут определяться прежде всего разностью энергий активаций соответствующих реакций. Энергии активации реакций радикалов  $ROO\cdot$  и  $X\cdot$  с углеводородом могут отличаться на несколько килокалорий на моль (от 0 до 5 ккал/моль). Еще сильнее должны отличаться энергии активаций реакций (5) и (6), так как реакция (6) есть реакция слабого радикала  $X\cdot$  с прочной молекулой  $RH$  (в большинстве случаев радикалы  $X\cdot$  слабее радикалов  $ROO\cdot$ ), а реакция (5) есть реакция более сильного радикала  $ROO\cdot$  с более реакционноспособной молекулой продукта окисления. В этом случае разность энергий активаций может меняться от 0 до 20 ккал/моль. Если положить  $\Delta E_\alpha = 1600$  ккал/моль,  $\Delta E_\beta = 8000$  ккал/моль,  $400^\circ K$ , то при

$$[P]/[RH] = 0,01 \frac{v}{v_0} = \frac{1 + 0,01 e^8}{1 + 1,01 e^{10}} = 0,150,$$

$$\text{а при } [P]/[RH] = 0,05 \frac{v}{v_0} = \frac{1 + 0,05 e^8}{1 + 0,05 e^{10}} = 0,137.$$

Таким образом, можно ожидать, что подмена радикалов за счет накопления продуктов окисления в отдельных случаях будет приводить к заметному изменению длины цепи. Это изменение может быть направлено как в сторону увеличения длины цепи, когда радикал  $X\cdot$  более активен, чем радикал  $ROO\cdot$ , так и в сторону ее сокращения, когда  $k_1 > k_6$ .

Несмотря на простоту формулы (I) в ряде случаев ее целесообразно заменить более простой формулой:

$$k = k_1 \left(1 - \delta \frac{[P]}{[RH]}\right) \text{ при } \beta \frac{[P]}{[RH]} \ll \alpha,$$

$$k = k_1 \varepsilon \text{ при } \beta \frac{[P]}{[RH]} \geq a.$$

Хорошее приближение достигается при  $\delta = 0,35\beta\varepsilon(1-\alpha)$ ,  $\varepsilon = 1 - \delta a$ ,  $a = 2,4$ ;  $\frac{a}{\beta}$  — та безразмерная концентрация продукта P, при которой происходит практически полная подмена радикалов ( $\pi_{кр}$ ).

Рассмотрение кинетических кривых окисления с учетом изменения состава радикалов естественно начать с наиболее простого случая — цепной неразветвленной реакции. Хотя окисление углеводов является цепной вырожденно разветвленной реакцией, но при невысоких температурах окисления и создании искусственным путем высокой постоянной скорости инициирования свободных радикалов окисление становится цепной неразветвленной реакцией. Поэтому рассмотрение случая цепной неразветвленной реакции представляет непосредственный интерес для случаев инициированного окисления углеводов.

В медленно развивающейся цепной реакции стационарная концентрация свободных радикалов устанавливается практически мгновенно. Поэтому для скорости образования продукта окисления можно написать уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[RH]n.$$

Введя безразмерные переменные и учтя в приближенной форме зависимость K от P, получаем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\pi}{d\tau} = 1 - \delta\pi \text{ и } \pi = \frac{1}{\delta} (1 - e^{-\delta\tau}) \text{ при } \pi \leq \pi_{кр} \\ \frac{d\pi}{d\tau} = \varepsilon \text{ и } \pi = \varepsilon\tau \text{ при } \pi \geq \pi_{кр}, \end{aligned} \right\} \quad (II)$$

$$\text{где } \pi = \frac{[P]}{[RH]}, \tau = k_1 n t.$$

$$\text{Если } \varepsilon \ll 1, \text{ то } \pi_{кр} = \frac{1}{\delta} \text{ и } \pi = \pi_{кр} (1 - e^{-\delta\tau}),$$

т. е. получается так называемый «мономолекулярный закон в его особой форме».  $\pi_{кр}$  характеризует собой ту предельную концентрацию, при которой реакция практически затормаживается. Этот закон наблюдается на опыте, причем он действительно связан с самоторможением процесса окисления, как это показали работы по изучению поведения промежуточных молекулярных продуктов при помощи метода меченых атомов, выполненных на кафедре химической кинетики.

На рис. 1 показаны кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (II) для различных значений  $\delta$  и  $\varepsilon$ . Видно, что при  $\varepsilon = 0,01$  довольно скоро наблюдается самозатормаживание реакции. Если учитывать зависимость  $k$  от концентрации продукта окисления в точной форме, то получается выражение:

$$\ln \frac{1}{1 + \alpha\beta\pi} + \frac{\alpha\beta}{1-\alpha} \pi = \frac{\alpha^2\beta}{1-\alpha} \tau.$$

По-видимому, наиболее распространены случаи, когда радикал X менее активен, чем радикал ROO'. Однако теоретически вполне возможны

и обратные случаи, когда X активнее, нежели ROO. В этом случае, используя приближенную зависимость K от P, получаем уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 1 + \delta\pi,$$

$$\text{откуда } \pi = \frac{1}{\delta} (e^{\delta\tau} - 1) \text{ при } \pi \ll \pi_{кр}.$$

Полученная зависимость  $\pi$  от  $\tau$  напоминает уравнение для цепной вырожденно разветвленной реакции. Следовательно, цепная неразветвленная реакция может в течение некоторого времени идти по кинетическому закону цепной вырожденно разветвленной реакции, если накопление продуктов реакции приводит к замене менее активных радикалов на более активные.

В случае цепных вырожденно разветвленных реакций интересны случаи, когда появляются менее активные радикалы. Учитывая зависимость константы скорости реакции продолжения цепи в точной форме, получаем для линейного обрыва цепей уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [RH] \frac{k_2 [P] + w_0 (1 + \alpha\beta\pi)}{k_3 (1 + \beta\pi)}.$$

Необходимо отметить, что торможение за счет подмены радикалов может обеспечивать не только продукт P, но и любой другой продукт окисления, образующийся параллельно. В этом последнем случае концентрация этого продукта будет пропорциональна концентрации продукта P, и функциональная зависимость K от P останется прежней.

Переходя к безразмерным переменным, получаем

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi + w_0) \frac{1 + \alpha\beta\pi}{1 + \beta\pi},$$

где

$$\pi = \frac{[P]}{[RH]}; \tau = [RH] \frac{k_2}{k_3} t; w_0 = \frac{w_3}{k_2 [RH]}.$$

Анализ этого дифференциального выражения приводит к следующим выводам.

1. Кинетическая кривая  $\pi$  сохраняет свой прежний вид, т. е. идет с самоускорением и не имеет точки перегиба при  $\beta(1 - \alpha)w_0 < 1$ .
2. При  $\beta(1 - \alpha)w_0 > 1$  на кривой  $\pi = f(\tau)$  появляется точка перегиба, а в начальный период скорость реакции замедляется.
3. При  $\beta(1 - \alpha)w_0 = 1$  кривая  $\pi = f(\tau)$  вначале представляет собой прямую линию, т. е. кинетика цепной вырожденно разветвленной реакции имитирует собой кинетику цепной неразветвленной реакции. После

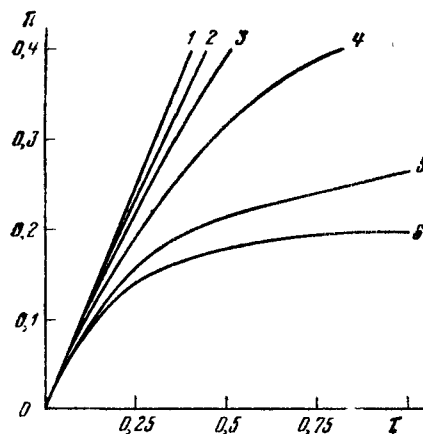


Рис. 1. Кинетика цепной неразветвленной реакции с изменяющимся в ходе реакции составом радикалов

Кривые рассчитаны по уравнениям II.  
 1 —  $\delta = 0$ ; 2 —  $\epsilon = 0,1, \delta = 0,5$ ; 3 —  $\epsilon = 0,1, \delta = 1$ ;  
 4 —  $\epsilon = 0,1, \delta = 2$ ; 5 —  $\epsilon = 0,1, \delta = 4$ ;  
 6 —  $\epsilon = 0,01, \delta = 5$

интегрирования получается выражение

$$\ln \frac{\pi + w_0}{w_0(1 + \alpha\beta\pi)} + \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha\beta\pi + 1) - w_0 \beta \ln\left(\frac{\pi}{w_0} + 1\right) = (1 - w_0\alpha\beta)\tau.$$

Для цепной вырожденно разветвленной реакции с квадратичным обрывом цепей получается уравнение

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [RH] \sqrt{\frac{k_2 [P] + w_0}{k_4} \frac{1 + \alpha\beta\pi}{1 + \beta\pi}},$$

которое в безразмерных переменных

$$\pi = \frac{[P]}{[RH]}; \quad \tau = \sqrt{\frac{k_2 [RH]}{k_4}} k_1 t; \quad w_0 = \frac{w_0}{k_2 [RH]}$$

приобретает вид

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{1 + \alpha\beta\pi}{1 + \beta\pi} \sqrt{\pi + w_0}.$$

Анализ этого уравнения показывает, что кроме тех трех случаев, которые наблюдаются при линейном обрыве цепей, для квадратичного обрыва характерен еще один случай, когда скорость окисления сначала возрастает, затем замедляется и потом опять возрастает. После интегрирования получается выражение:

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi + w_0} - \sqrt{w_0} - \frac{1 - \alpha}{\sqrt{\alpha\beta(1 - w_0\alpha\beta)}} \left( \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\pi + w_0}{1 - \frac{w_0\alpha\beta}{\alpha\beta}}} - \right. \\ \left. - \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{w_0}}{\sqrt{\frac{1 - w_0\alpha\beta}{\alpha\beta}}} \right) = \frac{1}{2} \alpha\tau. \end{aligned}$$

Проведенный выше анализ цепной вырожденно разветвленной реакции, когда продукт окисления Р не подвергается дальнейшему окислению, справедлив для начального периода реакции, на котором можно пренебречь расходом этого продукта. В разившейся реакции продукт Р превращается в продукты более глубокого окисления.

Рассмотрим кинетику промежуточного продукта с учетом его расхода при квадратичном обрыве цепей. Для скорости накопления продукта Р получается уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt} = (k_1 [RH] - k_5 [P]) \sqrt{\frac{k_2 [P] + w_0}{k_4}} \left(1 - \delta \frac{[P]}{[RH]}\right).$$

Приравняв это выражение нулю, получаем величину максимальной концентрации для промежуточного продукта  $P_{\max} = \frac{k_1}{k_5} [RH]$  и подставив ее в уравнение для скорости, получаем

$$\frac{d[P]}{dt} = k_5 (P_{\max} - [P]) \sqrt{\frac{k_2 [P] + w_0}{k_4}} \left(1 - \delta \frac{[P]}{[RH]}\right)$$

или в безразмерных переменных

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \pi)(1 - \delta'\pi) \sqrt{\pi + w_0},$$

$$\text{где } \pi = \frac{[P]}{P_{\text{макс}}}, \quad \tau = k_5 \sqrt{\frac{k_2 P_{\text{макс}}}{k_1}} t; \quad \delta' = \delta \frac{P_{\text{макс}}}{[RH]}.$$

Интегрирование этого выражения при  $\delta' < 1$  и  $w_0 = 0$  дает:

$$\ln \left( \frac{1 + \sqrt{\pi} \frac{1 - \sqrt{\pi_0}}{1 + \sqrt{\pi_0}}}{1 - \sqrt{\pi} \frac{1 + \sqrt{\pi_0}}{1 - \sqrt{\pi_0}}} \right) - \sqrt{\delta'} \ln \frac{1 + \delta' \sqrt{\pi}}{1 - \delta' \sqrt{\pi}} = (1 - \delta') \tau \quad (\text{III})$$

$\pi = \pi_0$  при  $\tau = 0$ .

В связи с полученным уравнением интересно остановиться на вопросе и об изменении типа кинетических кривых с изменением температуры. Поскольку  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой отношения констант скоростей реакций, то с изменением температуры реакции они будут изменяться. Выясним, как это должно сказаться на характере кинетических кривых. Если радикал  $X^{\cdot}$  менее активен, чем  $ROO^{\cdot}$ , то  $\alpha = \frac{k_6}{k_1} = \text{const } e^{-\Delta E/RT}$ , где  $\Delta E = E_6 - E_1$  и  $\alpha$  будет уменьшаться с понижением температуры (относительная разница в активности этих радикалов будет возрастать). Наоборот,  $\beta$ , характеризующая степень замены радикалов  $ROO^{\cdot}$  на радикалы  $X^{\cdot}$ , будет возрастать, так как

$$\beta = \frac{k_5}{k_6} = \text{const } e^{\Delta E/RT}, \quad \Delta E = E_6 - E_5.$$

В приближенной формуле  $k = k_1(1 - \delta\pi)$  для  $\pi \ll \pi_{\text{кр}}$  и  $k = k_1\epsilon$  для  $\pi \gg \pi_{\text{кр}}$  понижение температуры будет увеличивать  $\delta$  и уменьшать  $\epsilon$ . С изменением температуры будет изменяться не только  $\delta$ , но и  $P_{\text{макс}}$  и  $a$  (в выражении  $\tau = at$ ). Можно показать, что с понижением температуры  $P_{\text{макс}}$  и  $a$  будут уменьшаться. Без самоторможения продуктами окисления кинетика накопления продукта  $P$  будет описываться уравнением

$$P = P_{\text{макс}} \left( \frac{e^{at} - 1}{e^{at} + 1} \right)^2. \quad (\text{IV})$$

Кривые  $P$ , как функции от времени для разных температур, будут отличаться друг от друга разным масштабом по осям времени и концентрации, так что можно все кинетические кривые наложить на одну универсальную кривую.

Иная картина получается при учете самоторможения продуктами окисления. В этом случае кинетическая кривая будет описываться тремя параметрами, зависящими от температуры. На рис. 2 показаны рассчитанные по формуле (III) кривые  $P = f(t)$  для разных температур. Температурный коэффициент взят для  $P_{\text{макс}} = 1,5$ , для  $a = 2$  и для  $\delta = 2$ . Из рисунка видно, что с понижением температуры происходит спрямление кинетических кривых. Именно такое спрямление кинетических кривых промежуточных молекулярных продуктов реакции окисления циклогексана наблюдалось при низкотемпературном окислении циклогексана (115—125°).

Снижение температуры окисления довольно часто приводит к увеличению суммарной величины энергии активации процесса, определяемой по температурному ходу максимальной скорости окисления. Это отклонение от аррениусовской зависимости температурного хода скорости окисления нельзя объяснить, исходя из общепринятых цепных схем окисления и не учитывая влияния продуктов реакции на длину цепи. Действительно, без учета влияния продуктов окисления на  $v$  при линейном обрыве цепей получается выражение  $v = [\text{RH}] [\text{P}_{\text{макс}}] \frac{k_1 k_2}{k_3}$ , а при квадратичном

$[\text{RH}] \sqrt{[\text{P}_{\text{макс}}]} k_1 \sqrt{\frac{k_2}{k_4}}$ . Нетрудно видеть, что в обоих случаях, несмотря на сложный характер реакции, сохраняется аррениусовская зависимость скорости окисления от температуры ( $\ln v = A \frac{1}{T} + B$ ). При учете тормозящего действия продуктов реакции в выражении для скорости реакции появляется множитель

$$\frac{1 + \alpha\beta [\text{P}]/[\text{RH}]}{1 + \beta [\text{P}]/[\text{RH}]},$$

который и обуславливает отклонение от прямолинейной зависимости логарифма скорости окисления от обратной температуры. При этом характер этого отклонения таков, что с понижением температуры энергия активации (суммарная) возрастает, что действительно наблюдается на опыте. Таким образом, как изменение типа кинетических кривых, так и изменение суммарной величины энергии активации, наблюдаемые на опыте, объясняются воздействием состава продуктов окисления на длину неразветвленной цепи. Образующийся при окислении промежуточного продукта конечный продукт К также может влиять на состав радикалов. Расчет показывает, что влияние конечного продукта на кинетику накопления промежуточного продукта незначительно, и им можно пренебречь. В основном влияние конечного продукта сказывается на кинетике его образования. Для скорости образования конечного продукта получается уравнение

$$\frac{d[\text{K}]}{dt} = k_5 [\text{P}] \sqrt{\frac{k_2 [\text{P}] + W_0}{k_4}} \frac{1 + \alpha\beta [\text{K}]/[\text{RH}]}{1 + \beta [\text{K}]/[\text{RH}]},$$

которое в безразмерных координатах выглядит следующим образом:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \pi \sqrt{\pi + n_0} \frac{1 + \alpha\beta\eta}{1 + \beta\eta}; \quad \eta = \frac{[\text{K}]}{P_{\text{макс}}};$$

$$\pi = \frac{[\text{P}]}{P_{\text{макс}}}; \quad \tau = k_5 t \sqrt{\frac{k_2 P_{\text{макс}}}{k_4}}.$$

Для промежуточного продукта, как уже говорилось выше, торможение конечным продуктом можно не учитывать. Интегрируя уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \pi) \sqrt{\pi} (w_0 = 0)$$

получаем

$$\pi = \left( \frac{e - 1}{e^\tau + 1} \right)^2. \quad (\text{V})$$

После подстановки этого выражения в уравнение и интегрирования

(при  $w = 0$ ) получаем:

$$(1 - \alpha) \ln(1 + \alpha\beta\eta) + \eta = \alpha \left( \tau + 2 \ln \frac{e^\tau}{e^\tau + 1} + \frac{4e^\tau}{(e^\tau + 1)^2} - 2,39 \right). \quad (VI)$$

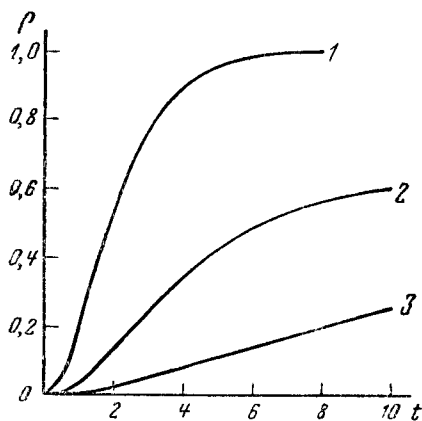


Рис. 2. Теоретические кинетические кривые накопления промежуточного продукта при разных температурах (температурный интервал —  $10^\circ$ ) в случае образования по ходу реакции менее активных радикалов. Рассчитаны по ф-ле III

1 —  $P_{\text{макс}} = 1$ ,  $t = \tau$  и  $\delta = 0,2$ ; 2 —  $P_{\text{макс}} = 0,67$ ,  $t = 2\tau$  и  $\delta = 0,4$ ; 3 —  $P_{\text{макс}} = 0,445$ ,  $t = 4\tau$  и  $\delta = 0,8$ .

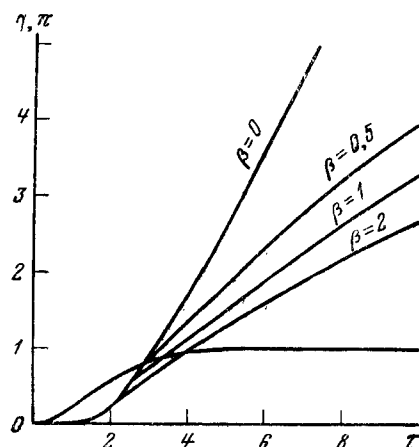


Рис. 3. Кинетика накопления промежуточного продукта  $\pi$  (по ф-ле V) и конечного продукта  $\eta$  при образовании из него малоактивных радикалов, рассчитанная по ф-ле (VI) для  $\alpha = 0,1$  и различных значений  $\beta$

Если торможения нет, то для  $\eta$  получается выражение

$$\eta = \tau + 2 \ln \frac{e^\tau + 1}{e^\tau} + \frac{4e^\tau}{(e^\tau + 1)^2} - (1 + 2 \ln 2).$$

На рис. 3 показаны графики  $\eta = f(\tau)$  при различных  $\beta$  и  $\alpha = 0,1$ . Кинетические кривые такого типа часто встречаются при окислении углеводов.

Выше было показано, что при образовании и расходовании промежуточного продукта по цепному механизму его концентрация стремится к своему предельному значению:

$$P \rightarrow P_{\text{макс}} = \frac{k_1}{k_5} [\text{RH}].$$

По достижении этого предела концентрация промежуточного продукта становится кинетически равновесной, так как скорость образования этого продукта делается равной скорости его расходования. Если отношение констант  $\frac{k_1}{k_5}$  не меняется по ходу реакции, то концентрация  $P$ , достигнув максимума, должна уменьшаться пропорционально расходованию углеводорода. Так как отношение констант зависит от состава радикалов и в общем случае должно меняться с изменением этого состава, то

изменение состава окисленной смеси должно изменять кинетически равновесную концентрацию Р.

В таких случаях должно наблюдаться отклонение от симбатности в ходе кинетической кривой промежуточного продукта после достижения им максимума и кинетической кривой расходования углеводорода. Такие случаи действительно наблюдаются на опыте.

Так как промежуточный продукт обуславливает скорость инициирования цепей в развившейся реакции, то воздействие состава окисленной смеси на величину его концентрации есть автоматически воздействие на скорость инициирования цепей, а следовательно, и на скорость реакции. Таким образом, в целом получается следующая картина. Продукты окисления, накапливаясь в углеводороде в ходе окисления, изменяют состав радикалов. Это приводит к изменению длины неразветвленной цепи и, следовательно, скорости реакции. Однако на этом «обратная связь» продуктов реакции с ее скоростью не заканчивается. Изменение состава радикалов сказывается и на величине предельной концентрации промежуточного продукта, иницирующего цепи, и таким образом влияет и на скорость инициирования цепей.

Указания на наличие самоторможения в реакциях окисления жидких углеводородов получены недавно в работах по изучению поведения молекулярных промежуточных продуктов (спирта, кетона, жирных кислот) в среде окисляющегося углеводорода методом меченых атомов, проведенных на кафедре химической кинетики МГУ. В этих работах было показано, что константы скорости окисления молекулярных продуктов уменьшаются по мере протекания процесса окисления.

В заключение необходимо сказать следующее. Изложенный в настоящей работе подход к влиянию накапливающихся в зоне реакции продуктов окисления на длину цепи позволяет объяснить и связать воедино ряд экспериментальных фактов, таких, как самоторможение процессов окисления, вырождение (спрямление) кинетических кривых при низкотемпературном окислении, увеличение эффективной энергии активации при снижении температуры, наличие резко выраженного максимума на кинетических кривых накопления промежуточных продуктов. Этот подход позволяет сделать такие теоретически интересные выводы, как возможность имитирования цепной неразветвленной реакцией кинетического закона цепной вырожденно разветвленной реакции, и наоборот, возможность протекания цепной вырожденно разветвленной реакции по кинетическому закону цепной неразветвленной реакции.

Изложенный в настоящей работе подход к влиянию продуктов реакции на состав радикалов и скорость процесса можно применить к воздействию добавок различных веществ на ход окисления. Известно, например, что спирты, будучи добавлены в исходный углеводород, тормозят окисление одних углеводородов и ускоряют окисление других. Этот факт можно объяснить следующим образом. Активность радикалов, образующихся при окислении спирта, по-видимому, не сильно отличается от активности радикалов  $ROO\cdot$  из углеводородов. Возможно, что радикалы  $ROO\cdot$  из одного углеводорода активнее радикалов, образующихся из спирта, и в этом случае добавка спирта тормозит окисление. Радикалы  $ROO\cdot$  из другого углеводорода могут оказаться менее активными, чем радикалы из спирта, и в этом случае добавка спирта будет ускорять окисление.

Аналогичным образом можно подойти к действию слабых ингибиторов на процессы окисления. Тормозящее действие слабых ингибиторов заключается в подмене части радикалов  $ROO\cdot$  на менее активные ради-



калы из ингибитора. Учитывая тот факт, что в ходе окисления с накоплением продуктов окисления из-за изменения состава радикалов изменяется средняя активность радикалов, ведущих окисление, легко объяснить торможение реакции при введении ингибитора в исходный углеводород и отсутствие торможения при введении ингибитора в развившуюся реакцию. В начале реакции различие в активности радикалов из углеводорода и из ингибитора велико, и ингибитор тормозит окисление. В развивавшейся реакции радикалы, ведущие окисление, менее активны, разница в активности радикалов реакции и радикалов из ингибитора мала или вовсе отсутствует и торможения нет при введении ингибитора. Точно так же можно подойти к анализу кинетических закономерностей окисления смесей нескольких углеводородов.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что накопление в среде окисляющегося углеводорода продуктов его окисления должно приводить к изменению средних значений констант скоростей реакций радикалов с углеводородом и промежуточными продуктами в зависимости от концентрации продукта реакции.
2. Рассмотрена схема цепной неразветвленной реакции с учетом изменения активности радикалов в ходе реакции. Показано, что с накоплением менее активных радикалов возможна имитация наблюдаемого на опыте мономолекулярного закона в особой форме, а при появлении более активных радикалов имитируется кинетический закон цепной вырожденно разветвленной реакции.
3. Показано, что вырожденно разветвленная реакция может имитировать кинетический закон цепной неразветвленной реакции. Дано объяснение противоположному действию добавок некоторых веществ на окисление различных углеводородов и явлению вырождения кинетики низкотемпературного окисления жидких углеводородов.
4. Сделан вывод о влиянии состава продуктов окисления на кинетически равновесную концентрацию промежуточного продукта, ответственного за вырожденно разветвление.

---

## ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ЦЕПНЫЕ ВЫРОЖДЕННО РАЗВЕТВЛЕННЫЕ РЕАКЦИИ

*Е. Т. Денисов*

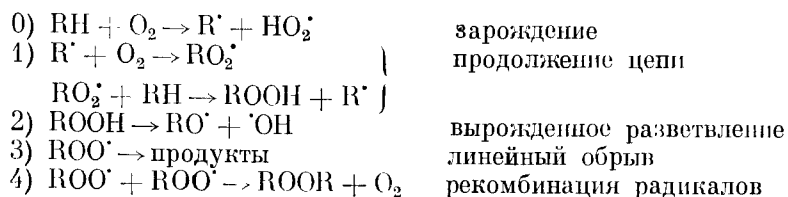
*(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)*

Одной из интересных особенностей действия некоторых ингибиторов на окисление углеводородов является то, что чем позднее такой ингибитор введен в реакцию, тем слабее он ее тормозит. Так, например, введение спиртов в исходный тетралин тормозит его окисление, а введение их в окисляющийся тетралин — нет [1]. Точно такое же действие оказывают добавки циклогексанола на окисление циклогексана как некатализируемое, так и катализируемое [2, 3]. Введение фенола в окисляющийся кумол тем слабее тормозит его окисление, чем позднее от момента начала реакции оно осуществляется [4]. Окисление белого нефтяного масла тормозит ряд ингибиторов при их введении до начала окисления, но торможения не наблюдается при введении этих ингибиторов в развившуюся реакцию [5]. Теоретически вопрос о действии ингибитора, обрывающего цепи, на цепную реакцию с вырожденным разветвлением при квадратичном обрыве цепей был рассмотрен Д. Г. Кнорре [6], который показал, что в этом случае действительно можно ожидать ослабления тормозящего действия ингибитора при его введении не в исходный углеводород, а в развившуюся реакцию. Однако остается неясным, является ли ослабление тормозящего действия ингибиторов только результатом квадратичного обрыва цепей и рассмотренного механизма ингибирования, или оно может наблюдаться при других механизмах ингибирования и любом характере обрыва цепей.

Наряду с явлением ослабления тормозящего действия ингибитора при введении его в развившуюся реакцию представляет интерес вопросы о противоположном (то тормозящем, то ускоряющем) действии добавок некоторых веществ на окисление различных углеводородов, о наличии предельного ингибирующего действия некоторых ингибиторов, когда дальнейшее увеличение концентрации ингибитора не приводит к снижению скорости окисления, и вопрос о количественных критериях силы и эффективности действия ингибитора на данную реакцию.

В настоящей работе на основе цепной теории рассматриваются различные механизмы действия ингибиторов на цепную реакцию с вырожденным разветвлением и дается объяснение некоторым фактам, касающимся действия ингибиторов на окисление жидких углеводородов. На основе общего подхода к действию различных ингибиторов дается кинетическая трактовка понятий силы и эффективности тормозящего действия ингибиторов.

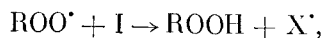
Процессы окисления углеводородов являются цепными вырожденно разветвленными реакциями. Общепринятой и наиболее обоснованной в настоящее время является следующая цепная схема окисления углеводородов:



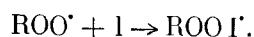
В присутствии достаточной концентрации растворенного кислорода скорость реакции продолжения цепи определяется, как показывает опыт, скоростью реакции (1). В развившейся реакции скорость реакции (0) мала по сравнению со скоростью реакции (2). В свою очередь, скорость реакции (2) гораздо меньше скорости реакции продолжения цепи (1), что позволяет при обходе этой схемы применять метод стационарных концентраций свободных радикалов. Если главным разветвляющим продуктом является не гидроперекись или ведущим радикалом в реакции является не радикал  $ROO^{\cdot}$ , то все-таки в большинстве случаев получается аналогичная схема реакции, и общие закономерности, полученные при анализе этой схемы, остаются в силе.

Тормозящее действие ингибиторов обусловлено их взаимодействием со свободными радикалами, что приводит к замедлению реакции продолжения цепи. В настоящее время можно предложить следующие три механизма такого взаимодействия:

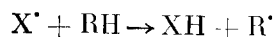
1. Молекула ингибитора реагирует с радикалом  $ROO^{\cdot}$  с образованием неактивного радикала. Такая реакция может быть или реакцией замещения:



или реакцией присоединения:



В любом из этих двух случаев мы имеем дело с реакцией  $ROO^{\cdot} + I \rightarrow$  неактивный радикал (5), скорость которой равна  $k_5 [I] [RO_2^{\cdot}]$ . Образующиеся по этой реакции неактивные радикалы затем рекомбинируют. Реакцию этих радикалов с углеводородом



можно не учитывать в том случае, если скорость этой реакции мала по сравнению со скоростью рекомбинации радикалов

$$k_6 [RH] [X^{\cdot}] \ll k_4 [X^{\cdot}]^2.$$

При линейном обрыве активных центров для скорости образования перекиси получается уравнение:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_1 [RH] \frac{2k_2 [ROOH] + w_0}{k_3 + k_5 [I]}.$$

Для небольших глубин окисления углеводорода и достаточно большой концентрации ингибитора можно считать концентрации ингибитора и углеводорода постоянными, а скоростью распада перекиси по сравнению со скоростью ее образования можно пренебречь. После замены переменных

$$[\text{ROOH}] = \pi [\text{RH}], \quad t = \frac{k_3}{2k_1k_2 [\text{RH}]} \tau, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{2k_2 [\text{RH}]}, \quad \alpha = \frac{k_3}{k_3 + k_5 [I]}$$

получается уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \alpha (\pi + \omega_0),$$

где  $\alpha$  есть отношение скорости обрыва цепей без ингибитора к скорости их обрыва в присутствии ингибитора и характеризует торможение реакции ингибитором. В отсутствие ингибитора  $\pi = \omega_0 (e^\tau - 1)$ . При введении ингибитора в исходный углеводород  $\pi = \omega_0 (e^{\alpha\tau} - 1)$ , а при введении ингибитора в идущую реакцию в момент  $\tau = \tau_1$ , когда  $\pi = \pi_1$  и  $\pi_1 \gg \omega_0$ ,

$$\pi = \pi_1 e^{\alpha(\tau - \tau_1)} = \omega_0 (e^{\alpha\tau} - 1) e^{\alpha(\tau - \tau_1)}. \quad (\text{I})$$

Для реакции с квадратичным обрывом цепей необходимо учесть, что с введением ингибитора обрыв цепей происходит не только на молекулах ингибитора и при рекомбинации радикалов  $\text{ROO}^\cdot$ , но и при рекомбинации радикалов  $\text{ROO}^\cdot$  с радикалами  $\text{X}^\cdot$ , образующимися из ингибитора. В этом случае для скорости изменения концентрации радикалов  $\text{ROO}^\cdot$  нетрудно составить уравнение:

$$\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = w_0 + 2k_2 [\text{ROOH}] - k_5 [I] [\text{RO}_2^\cdot] - k_4 [\text{RO}_2^\cdot] n,$$

где  $n$  — общая концентрация свободных радикалов, равная

$$n = [\text{ROO}^\cdot] + [\text{X}^\cdot] = \sqrt{\frac{w_0 + 2k_2 [\text{ROOH}]}{k_4}}.$$

Отсюда

$$[\text{ROO}^\cdot] = \frac{w_0 + 2k_2 [\text{ROOH}]}{k_5 [I] + \sqrt{k_4 (w_0 + 2k_2 [\text{ROOH}]}}.$$

Для скорости образования гидроперекиси получается уравнение:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_1 [\text{RH}] \frac{w_0 + 2k_2 [\text{ROOH}]}{k_5 [I] + \sqrt{k_4 (w_0 + 2k_2 [\text{ROOH}]}}$$

или в безразмерных переменных:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{\pi}{\beta + \sqrt{\pi}},$$

где

$$\pi = \frac{[\text{ROOH}]}{[\text{RH}]}, \quad \tau = k_1 \sqrt{\frac{2k_2 [\text{RH}]}{k_4}} t,$$

$$\beta = \frac{k_5 [I]}{\sqrt{k_2 k_4 [\text{RH}]}}}, \quad w_0 \ll 2k_2 [\text{ROOH}].$$

Интегрирование при  $\omega_0 = 0$  и начальном условии  $\pi = \pi_0$  при  $\tau = 0$  при-

водит к выражению:

$$\beta \ln \frac{\pi}{\pi_0} + 2(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi_0}) = \tau.$$

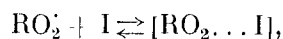
Без ингибитора ( $\beta = 0$ )

$$\pi = \frac{1}{4} \tau^2 + \sqrt{\pi_0} \tau + \pi_0,$$

а при введении ингибитора в момент  $\tau = \tau_1$ , когда  $\pi = \pi_1$ , получается выражение

$$\beta \ln \frac{\pi}{\pi_1} + 2\sqrt{\pi} = \tau - \tau_1 + 2\sqrt{\pi_1} \quad (\text{II})$$

2. Другой механизм ингибирования, предложенный Хаммондом и Бузером [7] для торможения фенолами и аминами, заключается в следующем. Молекула ингибитора образует комплекс с радикалом  $\text{ROO}'$ .



который или распадается обратно на  $\text{ROO}'$  и  $\text{I}$  (константа равновесия  $K$ ) или реагирует со следующим радикалом  $\text{ROO}'$ . При таком механизме ингибирования скорость обрыва цепей на молекулах ингибитора равна:

$$k_7' [\text{RO}_2 \dots \text{I}] [\text{RO}_2'] = Kk_7' [\text{I}] [\text{RO}_2']^2 = k_7 [\text{I}] [\text{RO}_2']^2.$$

При квадратичном обрыве цепей в реакции получается уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \gamma \sqrt{\pi} + \omega_0,$$

где

$$\gamma = \sqrt{\frac{k_4}{k_4 + k_7 [\text{I}]}} \cdot \pi = \frac{[\text{ROOH}]}{[\text{RH}]}, \quad \tau = k_1 \sqrt{\frac{2k_2 [\text{ROOH}]}{k_4}} t,$$

$$\omega_0 = \frac{w_0}{2k_2 [\text{RH}]}.$$

Если ингибитор введен в исходный углеводород, то

$$\pi = \frac{1}{4} \gamma^2 \tau^2 + \sqrt{\omega_0} \gamma \tau,$$

а при введении его в момент  $\tau = \tau_1$ :

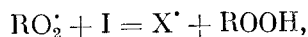
$$\pi = \frac{1}{4} \gamma^2 (\tau - \tau_1)^2 + \gamma \sqrt{\pi_1} (\tau - \tau_1) + \pi_1. \quad (\text{III})$$

Без ингибитора кинетическая кривая описывается уравнением

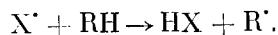
$$\pi = \frac{\tau^2}{4} + \sqrt{\omega_0} \tau.$$

3. В рассмотренных выше механизмах торможения образующиеся из ингибитора радикалы практически не способны продолжать цепь. Однако вполне можно ожидать наличия таких ингибиторов, из которых образуются радикалы, способные продолжать цепь, т. е. реагировать с исходным углеводородом. В этом случае торможение, естественно, будет наблюдаться только тогда, когда образующийся из ингибитора радикал

$X^\cdot$  менее активен, нежели радикал  $ROO^\cdot$ , ведущий окисление углеводорода. Такое торможение будет результатом частичной подмены активных радикалов  $ROO^\cdot$  на менее активные радикалы  $X^\cdot$ . Рассмотрим случай, когда скорость реакции радикалов  $X^\cdot$  с углеводородом гораздо больше скорости обрыва этих радикалов. Тогда скоростью обрыва можно пренебречь и считать, что радикалы  $X^\cdot$  появляются по реакции (5):



исчезают по реакции (6):



При выполнении условия стационарности концентрации свободных радикалов скорости этих двух реакций равны, откуда можно найти отношение:  $\frac{[X^\cdot]}{[RO_2]} = \frac{k_5 [I]}{k_6 [RH]}$  и выразить концентрации радикалов  $ROO^\cdot$  и  $X^\cdot$  через общую концентрацию радикалов  $n$ :

$$[RO_2] = \frac{k_6 [RH]}{k_5 [I] + k_6 [RH]} n,$$

$$[X^\cdot] = \frac{k_5 [I]}{k_5 [I] + k_6 [RH]} n.$$

В отсутствие ингибитора скорость реакции определяется скоростью реакции радикалов  $ROO^\cdot$  с углеводородом. В присутствии ингибитора часть радикалов  $ROO^\cdot$  заменяется на радикалы  $X^\cdot$ , которые также реагируют с углеводородом. Поэтому в присутствии ингибитора скорость реакции равна:

$$\frac{d [ROOH]}{dt} = k_1 [RH] [RO_2] + k_6 [RH] [X^\cdot].$$

Заменив концентрации радикалов  $ROO^\cdot$  и  $X^\cdot$  через выведенные выше выражения, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d [ROOH]}{dt} &= k_1 [RH] n \frac{1 + k_5 / k_6 [I] / [RH]}{1 + k_5 / k_6 [I] / [RH]} = \\ &= k_1 [RH] \frac{1 + \delta b [Y] / [RH]}{1 + b [Y] / [RH]} = k_1 \varepsilon [RH] n. \end{aligned}$$

Выражение  $k_1 \varepsilon$  представляет собой среднюю величину константы скорости реакции продолжения цепи. Эта величина с изменением концентрации ингибитора меняется в пределах от  $k_1$  ( $[I] = 0$ ) до  $k_6$  ( $[I] \gg \frac{[RH]}{\delta b}$ ). При линейном обрыве цепей получается следующее уравнение в безразмерных переменных:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \varepsilon (\pi + \omega_0).$$

При введении ингибитора в момент  $\tau = 0$

$$\pi = \omega_0 (e^{\varepsilon\tau} - 1),$$

а при введении его в развившуюся реакцию:

$$\pi = \pi_1 e^{\varepsilon(\tau - \tau_1)} = \omega_0 (e^{\varepsilon\tau_1} - 1) e^{\varepsilon(\tau - \tau_1)}. \quad (IV)$$

Для квадратичного обрыва цепей при введении ингибитора в момент  $\tau = 0$

$$\pi = \frac{\varepsilon^2 \tau^2}{4} + \varepsilon \sqrt{\omega_0} \tau \approx \frac{\varepsilon^2 \tau^2}{4}$$

и при введении ингибитора в момент  $\tau = \tau_1$

$$\pi = \frac{\varepsilon^2 (\tau - \tau_1)^2}{4} + \varepsilon (\tau - \tau_1) \sqrt{\pi_1} + \pi_1. \quad (V)$$

Интересно сопоставить кинетические уравнения, полученные для различных механизмов ингибирования. Оказывается, что несмотря на различие механизмов ингибирования уравнения для линейного обрыва цепей (I) и (IV) и уравнения (III) и (V) для квадратичного обрыва цепей аналогичны. Рассмотрим ход кинетических кривых при введении ингибитора

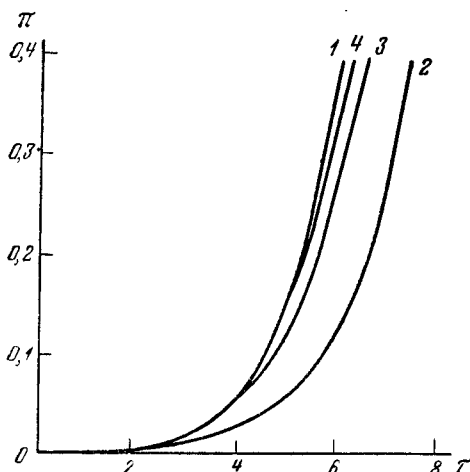


Рис. 1. Кинетические кривые цепной вырожденно-разветвленной реакции с линейным обрывом цепей:

1 — без ингибитора  $\pi = \omega_0 (e^\tau - 1)$ ; 2 — с ингибитором с самого начала реакции  $\pi = \omega_0 \times (e^{0.8\tau} - 1)$ ; 3, 4 — при введении ингибитора в развившуюся реакцию  $\pi = \pi_1 e^{0.8(\tau - \tau_1)}$

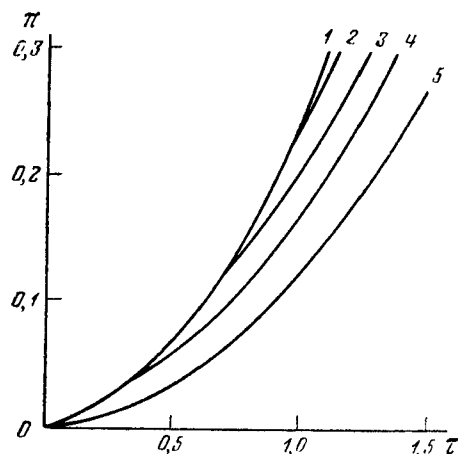


Рис. 2. Кинетические кривые цепной вырожденно-разветвленной реакции с квадратичным обрывом цепей.

1 — без ингибитора  $\pi = \frac{1}{4} \tau^2$ ; 2 — 4 — при введении ингибитора в различные моменты развития процесса ( $\varepsilon = 0.7$ ); 5 — в присутствии ингибитора с самого начала реакции ( $\varepsilon = 0.7$ )

на различных временах развития реакции. Наиболее интересными являются случаи, когда параметры  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\varepsilon$  мало отличаются от единицы, т. е. случаи слабого ингибирования. На рис. 1 показаны рассчитанные по уравнению (I) кинетические кривые при введении ингибитора ( $\alpha = 0.8$ ) в различное время развития реакции. Чем позднее введен ингибитор, тем слабее торможение реакции. На рис. 2 показаны кинетические кривые для квадратичного обрыва цепей, рассчитанные по уравнению (III) для  $\gamma = 0.7$  при введении ингибитора в различное время  $\tau_1$ . И в этом случае, так же как при линейном обрыве цепей, тормозящее действие ингибитора тем слабее, чем позже он вводится в реакцию. Аналогичная картина наблюдается и при расчете по формуле (II). Таким образом, можно констатировать, что ослабление тормозящего действия некоторых ингибиторов при их введении в развившийся процесс цепной вырожденно разветвленной реакции происходит независимо от механизма ингибирования и ха-

рактера обрыва цепей в реакции. Это свойство отличает цепные вырожденно разветвленные реакции от цепных неразветвленных реакций, которые, как показал Н. М. Эмануэль [8], одинаково тормозятся как при введении ингибитора в начале реакции, так и при его введении в развившийся процесс. Причина ослабления тормозящего действия ингибиторов на цепные вырожденно разветвленные реакции по мере их развития заключается в саморазвивающемся характере этих реакций. Скорость цепной реакции с вырожденными разветвлениями в каждый момент определяется концентрацией продукта (или продуктов), обуславливающего вырожденные разветвления, и образующегося в самой реакции. Ингибитор тормозит образование этого вещества. Чем дольше ингибитор воздействовал на реакцию в предшествовавший период ее развития, т. е. чем раньше он был введен в реакцию, тем меньше образовалось продукта, инициирующего цепи, тем сильнее затормозилась реакция к данному периоду ее развития. Следовательно, торможение ингибитором реакции с вырожденными разветвлениями определяется не только силой его тормозящего действия, но и продолжительностью этого воздействия. Именно эта зависимость торможения реакции от продолжительности воздействия ингибитора и приводит к тому, что ингибитор сильнее всего тормозит реакцию при введении его в исходный углеводород.

Сказанное выше иллюстрируется сравнением скоростей реакций в присутствии ингибитора, начиная с некоторого момента времени, и без него. При линейном обрыве цепей скорость реакции  $v = \omega_0 e^{\tau}$ , а при введении ингибитора в момент  $\tau_1$ :

$$v_{\text{инг}} = \omega_0 \varepsilon e^{\tau_1} e^{\varepsilon(\tau - \tau_1)},$$

Отношение скоростей равно

$$\frac{v_{\text{инг}}}{v} = \varepsilon e^{\tau_1(1-\varepsilon)} e^{\varepsilon(1-\varepsilon)\tau}.$$

При  $\tau_1 = \tau$

$$\frac{v_{\text{инг}}}{v} = \varepsilon,$$

а при  $\tau_1 = 0$

$$\frac{v_{\text{инг}}}{v} = \varepsilon e^{-(1-\varepsilon)\tau} = \frac{\varepsilon}{e^{(1-\varepsilon)\tau}}.$$

Таким образом, введение ингибитора в данный момент развития реакции затормаживает реакцию в  $\frac{1}{\varepsilon}$  раз, а его введение в начале реакции — в  $\frac{e^{(1-\varepsilon)\tau}}{\varepsilon}$  раз (если  $\varepsilon = 0,8$ , то при  $\tau = 5$  скорость реакции при введении ингибитора в начале реакции уменьшается не в 1,25, а в 3,4 раза). При квадратичном обрыве цепей отношение  $\frac{v_{\text{инг}}}{v} = \varepsilon^2 \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau}\right) + \varepsilon \frac{\tau_1}{\tau}$  изменяется от  $\varepsilon^2$  при  $\tau_1 = 0$  до  $\varepsilon$  при  $\tau_1 = \tau$ .

Если при квадратичном обрыве цепей их обрыв на ингибиторе происходит линейно (уравнение II), то, как показал Д. Г. Кнорре, тормозящее действие ингибитора также ослабевает по мере реакции.

В этом случае важное значение имеет не только продолжительность воздействия ингибитора на реакцию, но и то, что в развившейся реакции доля цепей, обрывающихся на ингибиторе, уменьшается по сравнению с их рекомбинацией.



Важным является вопрос о возможности кинетически различать друг от друга разные механизмы ингибирования. Тождественность уравнений (I) и (IV), (III) и (V) на первый взгляд говорит о том, что этого сделать нельзя. Однако рассмотрение зависимости постоянной скорости окисления от концентрации ингибитора показывает, что существует возможность такого кинетического различия механизмов ингибирования.

Если ингибитор обрывает цепи (образующиеся из него радикалы неактивны), то тогда при линейном обрыве цепей скорость окисления

$$v = \frac{\text{const}}{1 + A[I]},$$

а при квадратичном обрыве

$$v = \frac{\text{const}}{\sqrt{1 + B[I]}}.$$

Нетрудно видеть, что в обоих случаях увеличение концентрации ингибитора приводит к остановке реакции ( $v \rightarrow 0$  при  $[I] \rightarrow \infty$ ). Если ингибитор приводит к подмене части радикалов  $\text{ROO}'$  на менее активные радикалы, способные реагировать с углеводородом, то при любом характере обрыва цепей  $v = \frac{1 + \delta b[I]}{1 + b[I]} \text{const}$  и при достаточно большой концентрации ингибитора скорость реакции достигает своей предельной величины  $v = \text{const } \delta$  и не меняется с дальнейшим увеличением концентрации ингибитора. Именно такой предельный характер был установлен для зависимости скорости окисления вазелинового масла от концентрации добавленных ароматических углеводородов (нафталина, антрацена, фенантрена) [9]. Увеличение концентрации ароматических углеводородов свыше 5% не приводило к дальнейшему снижению скорости окисления. Таким образом, вполне возможно различать характер действия ингибитора на реакцию по зависимости скорости окисления от концентрации введенного ингибитора. Необходимо, однако, отметить, что между сильными и слабыми ингибиторами нет абсолютной разницы.

На основе изложенного выше материала можно дать общую трактовку действия различных ингибиторов на цепные процессы с вырожденными разветвлениями и ввести полную ясность в понятия о силе и эффективности воздействия ингибиторов на цепные реакции. Сильным ингибитором следует считать такой ингибитор, который приводит к замене активных радикалов на неактивные радикалы, совершенно неспособные к продолжению цепи. Ингибитор тем сильнее, чем слабее образующийся из него радикал. Количественной мерой силы ингибитора следует считать отношение констант  $\frac{k_6}{k_1}$ . Чем меньше это отношение, тем сильнее данный ингибитор.

Ингибиторы одинаковой силы могут отличаться друг от друга по скорости реакции с ведущими реакцией свободными радикалами. Одинаковые концентрации таких ингибиторов будут по-разному тормозить данную реакцию. Поэтому целесообразно ввести понятие эффективности действия ингибитора на реакцию, связав это понятие со скоростью реакции свободных радикалов с ингибитором. За количественную меру эффективности следует принять отношение констант  $\frac{k_5}{k_6}$  для слабых ингибиторов и отношение констант  $\frac{k_3}{k_{\text{обр}}}$  для сильных ингибиторов. Изложенный выше подход к понятиям силы и эффективности действия ингибиторов проиллю-

стрирован рис. 3, на котором показано рассчитанное теоретически изменение скорости реакции в зависимости от концентрации введенного ингибитора для ингибиторов различной силы и эффективности. Сила и эффективность ингибитора определяются не только химическими свойствами ингибитора, но и свойствами веществ,

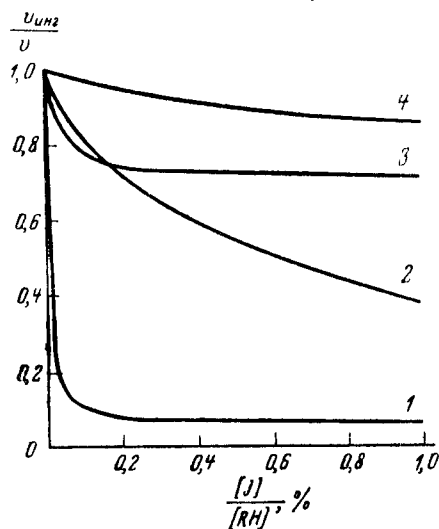


Рис. 3. Зависимость постоянной скорости окисления от концентрации введенного ингибитора для различных ингибиторов, рассчитанная по формуле

$$\frac{v_{\text{инг}}}{v} = \frac{1 + \delta b [I] / [RH]}{1 + b [I] / [RH]}$$

1 — сильный эффективный ингибитор ( $\delta = 0,05$ ;  $b = 20000$ ); 2 — сильный малоэффективный ингибитор ( $\delta = 0,05$ ;  $b = 200$ ); 3 — слабый эффективный ингибитор ( $\delta = 0,7$ ;  $b = 100$ ); 4 — слабый неэффективный ингибитор ( $\delta = 0,7$ ;  $b = 100$ )

Изложенная трактовка действия ингибиторов, основанная на цепной теории, позволяет объяснить факты противоположного действия добавок некоторых веществ на окисление различных углеводородов. Известно, например, что добавки жирных спиртов и кислот в исходную смесь углеводородов в одних случаях ускоряют окисление [10, 11], в других случаях тормозят его [11, 12]. Эти факты можно объяснить следующим.

Активность радикалов, ведущих окисление углеводородов, меняется от одного углеводорода к другому. Свободные радикалы, образующиеся в ходе окисления из таких родственных углеводородам соединений как спирты и кислоты, по-видимому, не сильно отличаются по своей активности от радикалов, образующихся при окислении углеводородов. Поэтому вполне возможны случаи, когда радикалы, образующиеся в ходе окисления такого вещества, менее активны, чем радикалы, образующиеся при окислении одного углеводорода, но более активны, чем радикалы, ведущие окисление другого углеводорода. В первом случае добавка такого вещества будет тормозить окисление, а во втором случае — ускорять его.

Наконец, необходимо еще раз вернуться к вопросу о тормозящем действии ингибиторов при введении их на различных стадиях развития реакции. Образующиеся в ходе реакции окисления молекулярные про-

ступаящих в ее ходе. Действительно, активность радикала, образующегося из ингибитора, зависит не только от ингибитора, но и от углеводорода, так как определяется скоростью реакции (6):  $X' + RH \rightarrow XH + R'$ . Радикал  $X'$ , неактивный при окислении одного углеводорода, может оказаться достаточно активным в реакции с другим углеводородом, у которого менее прочная связь C—H. Поэтому сила торможения данным ингибитором зависит как от химических свойств ингибитора, так и от химических свойств окисляемого углеводорода и от условий проведения реакции. Эффективность действия ингибитора также зависит не только от свойств самого ингибитора, но и от свойств радикалов, ведущих данную реакцию, так как она определяется скоростью реакции (5):  $RO_2 + I \rightarrow X'$ . Следовательно, вполне возможны такие случаи, когда ингибитор, сильный и эффективный при торможении окисления одного углеводорода, может оказаться недостаточно сильным и эффективным при его введении в другой окисляющийся углеводород.

дукты реагируют со свободными радикалами и таким образом изменяют их состав. В большинстве случаев по мере протекания реакции появляется все больше и больше менее активных радикалов. Это приводит к уменьшению средней величины константы скорости реакции продолжения цепи. Так как тормозящее действие ингибитора определяется выражением

$$\epsilon = \frac{1 + \delta b [I] / [RH]}{1 + b [I] / [RH]}$$

и по мере протекания реакции из-за изменения состава радикалов константа  $k_1$  уменьшается, а  $\delta = \frac{k_6}{k_1}$  увеличивается, то величина  $\epsilon$  увеличивается в ходе реакции, приближаясь к единице. Все это приводит к тому, что чем позднее от момента начала реакции введен ингибитор, тем слабее он ее тормозит. Можно ожидать и такие случаи, когда  $\epsilon$ , отличаясь от единицы в момент  $\tau = 0$ , становится практически равной единице в разившейся реакции. В этих случаях ингибитор будет тормозить процесс при его введении в исходный углеводород, но не будет тормозить при введении в разившуюся реакцию. Следовательно, на свойство цепных вырожденно разветвленных реакций, заключающееся в наиболее сильном их торможении при введении ингибитора в реакцию в начале, накладывается в реальных процессах действующий в ту же сторону эффект более слабого торможения цепной реакции по мере накопления продуктов окисления. Интересно отметить, что этот второй эффект стирает различие между цепной вырожденно разветвленной и цепной неразветвленной реакцией.

#### ВЫВОДЫ

1. Тормозящее действие ингибитора, независимо от механизма ингибирования и характера обрыва цепей, в реакции тем сильнее, чем раньше ингибитор введен в реакцию и чем дольше он на нее воздействовал. Это общее свойство для всех цепных вырожденно разветвленных реакций является результатом их саморазвивающегося характера.

2. Показана возможность общего подхода к ингибиторам с различными механизмами торможения. На основе этого дана количественная трактовка понятий силы и эффективности тормозящего действия ингибиторов. Сила тормозящего действия ингибитора определяется отношением констант скоростей реакций радикала, образующегося из ингибитора, и радикала, ведущего окисление с углеводородом. Чем меньше это отношение, тем сильнее данный ингибитор. Эффективность действия ингибитора определяется величиной константы скорости реакции радикала, ведущего окисление, с ингибитором, и тем больше, чем больше величина этой константы.

3. Дано объяснение противоположному действию добавок некоторых веществ на окисление различных углеводородов. Показана возможность отсутствия торможения цепной реакции при введении слабого ингибитора в разившуюся реакцию вследствие изменения состава радикалов в ходе цепного процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Robertson, W. A. Waters. Trans. Farad. Soc., 42, 201 (1946).
2. И. В. Березин. Канд. диссертация, МГУ, 1953.
3. Е. Т. Денисов. Канд. диссертация, МГУ, 1956.
4. Д. К. Голопко. ДАН СССР, 104, 101 (1955).

5. К. И. Иванов, Е. Д. Вильянская. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 260.
  6. Д. Г. Кнорре. ЖФХ, **29**, 1285 (1955).
  7. С. Е. Воезер, G. S. Hammond. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3861 (1954); **77**, 3233, 3238 (1955).
  8. Н. М. Эмануэль. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 117.
  9. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М.—Л., Гостоптехиздат, 1946.
  10. В. С. Варламов. Продукты окисления нефтяных углеводородов. Л.—М., Пищепромиздат, 1937.
  11. C. F. Frye, C. V. Kretschmer, R. Wiebe. Ind. Eng. Chem., **46**, 1516 (1954).
  12. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов. ЖПХ, **28**, 1332 (1955).
-

---

## О ДЕЙСТВИИ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

*К. И. Иванов и Е. Д. Вилянская*

*(Всесоюзный теплотехнический научно-исследовательский институт  
им. Ф. Э. Дзержинского)*

В нашей предыдущей работе [1] была исследована кинетика жидкофазного окисления белого (глубоко очищенного) нефтяного масла молекулярным кислородом и влияние замедлителей на различные стадии этого процесса. При этом было показано, что испытанные ингибиторы по характеру своего действия на окислительный процесс могут быть разделены на две группы; представители первой из них (*n*-оксидифениламин, фенил- $\beta$ -нафтиламин) способны задерживать окисление только при добавлении их в масло до начала реакции, замедлители второй группы (диэтил-*n*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилдисульфид) тормозят окисление масла при добавлении их и на различных стадиях развития процесса. Иначе вел себя 2,6-ди-трет, бутил-4-метилфенол, который, задерживая окисление при добавлении его до начала процесса и в его начальном периоде, в случае введения в более глубоко окисленное масло не оказывал влияния на дальнейший ход реакции.

Указанные особенности действия антиокислителей первой и второй групп сохранялись в принятых условиях испытания при изменении в широких пределах их концентраций и варьировании момента введения их в окисляющееся масло.

Проведенные затем исследования влияния тех же ингибиторов на реакции образования и разложения гидроперекисей углеводородов показали, что все они задерживают образование гидроперекисей, вместе с тем на термический распад таковых представители первой группы не оказывают влияния, замедлители второй группы значительно ускоряют его, в присутствии же 2,6-ди-трет, бутил-4-метилфенола разложение ускоряется лишь в небольшой степени.

Эти наблюдения, сделанные нами еще в декабре 1953 г., согласуются с выдвинутыми Н. М. Эмануэлем с сотрудниками в этот же период времени представлениями, допускающими различные направления действия замедлителей цепных реакций, зависящие от их влияния на начальные макроскопические стадии этих реакций [2, 3].

Подтверждение нашего вывода о существовании двух типов замедлителей автоокисления углеводородов, различно влияющих на распад перекисей, получено в 1955 г. Кеннерли и Петерсоном, насколько об этом можно судить по краткому реферату доклада в Американском химическом обществе [4].

В порядке дальнейшего развития настоящего исследования представлялось интересным:

а) проверить, сохраняются ли отмеченные нами особенности действия испытанных замедлителей при контроле окислительного процесса не по кислотному числу, а по количеству поглощаемого маслом кислорода, а также при замене белого масла нормально очищенным изоляционным маслом;

б) подробнее исследовать поведение 2,6-ди-трет. бутил-4-метилфенола, который нельзя было отнести ни к первой, ни ко второй группе замедлителей, а также испытать влияние на отдельные стадии окисления белого масла большего числа ингибиторов известного строения, чтобы составить представление о том, какими деталями структуры определяется принадлежность их к первой или второй кинетической группе.

В нашей предыдущей работе [1] кинетика окисления белого масла в чистом виде и в присутствии замедлителей, добавляемых на различных стадиях процесса, изучалась в условиях стандартного метода ГОСТ 981-52 [5] оценки окисляемости нефтяных масел — барботирование 30 г масла кислородом при 120° в присутствии железа и меди с определением роста содержания в окисляемом масле органических кислот, считающихся главным продуктом реакции в этих условиях.

Для проверки, сохраняются ли наблюдавшиеся особенности действия ингибиторов при оценке степени окисления масла не только по учету образованных им кислот, а всего прореагировавшего с ним кислорода, мы повторили эти опыты с определением количества поглощенного маслом O<sub>2</sub>.

Таблица 1

Свойства исходных нефтяных масел

Название	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Вязкость при 50°		Кислотное число
			сст	°Э	
Белое медицинское масло, подвергнутое доочистке щелочью (5%-ный водный раствор) и 10% силикагеля . .	0,8826	1,4815	32,7	4,55	0,007
Бакинское трансформаторное масло . .	0,8836	1,4899	8,4	1,71	0,013

Для этой цели был использован прибор, применявшийся С. С. Медведевым и А. Н. Подъяпольской при изучении кинетики окисления тетралина [6]. Окисление в нем белого масла\* проводилось при тех же условиях, что и в применявшемся нами ранее приборе по ГОСТ 981-52 — кислородом при атмосферном давлении и 120° в присутствии металлов — железа и меди — с той разницей, что кислород подводился в верхнюю часть реакционного сосуда (не барботировал сквозь масло), а размешивание последнего осуществлялось механической мешалкой (рис. 1). Шток и две лопасти этой мешалки были сделаны из мягкого железа, а две другие лопасти (укрепленные в специальной прорези в железных лопастях) — из красной меди. Медные лопасти перед опытом восстанавливались путем нагревания в восстановительном пламени газовой горелки и погру-

\* Исходное белое масло (свойства его приведены в табл. 1) подвергалось доочистке щелочью и силикагелем, как описано в предыдущей работе [1], причем обработка адсорбентом необходимого для опыта количества масла осуществлялась перед самым опытом, что обеспечивало хорошую воспроизводимость результатов его окисления.

жения в метиловый спирт). Реакционный сосуд *1*, снабженный змеевиком для подогрева поступающего кислорода и мешалкой *3*, пропущенной через ртутный затвор *2*, присоединялся к системе регулирования подачи и очистки кислорода, состоявшей из газометра с кислородом, склянки с серной кислотой *4*, водяного маностата *5*, поглотительных трубок *6*, наполненных натронной известью и прокаленным хлористым кальцием, бюретки *7* с трехходовым краном *8* и манометра *9*. В качестве запирающей жидкости в бюретке и манометре был использован дибутилфталат.

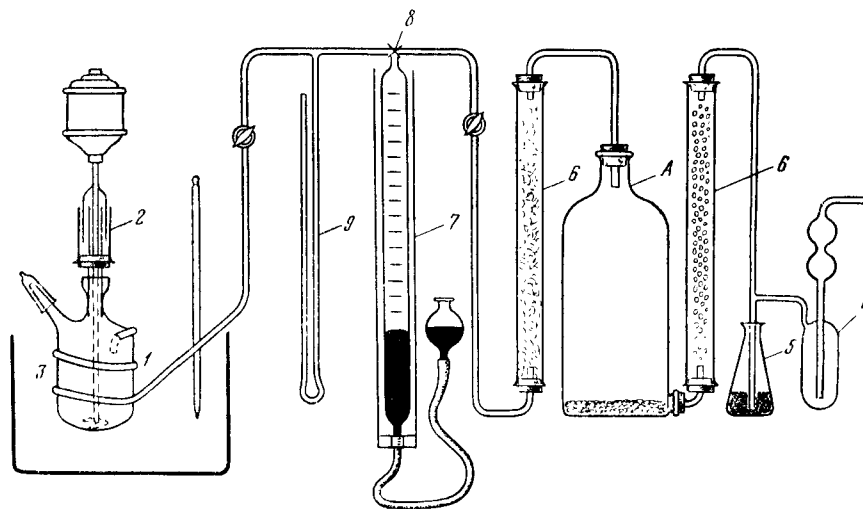


Рис. 1. Схема герметического прибора для окисления масел

Перед опытом, после проверки герметичности прибора, через систему, в том числе через пустой реакционный сосуд, погруженный в масляную баню при  $120^{\circ}$ , в течение часа пропускался  $O_2$ . Затем в реакционный сосуд через отверстие вносилась навеска масла (40 г), предварительно нагретая в атмосфере азота до  $120^{\circ}$ . Отверстие закрывалось пришлифованной стеклянной пробкой, сосуд поворотом крана присоединялся к бюретке, наполненной кислородом, и на время опыта отъединялся от остальной системы. В тот же момент начиналось интенсивное размешивание масла (800—1000 оборотов мешалки в минуту). В течение всего опыта через каждые 15 мин. производились замеры объема (в миллилитрах) поглощенного маслом кислорода, который приводился затем к нормальным условиям. Для добавления по ходу опыта, когда это требовалось, ингибитора в окисляющееся масло давление в реакционном сосуде при помощи уравнительной склянки приводилось к атмосферному, вынималась пробка, закрывающая отверстие, через которое в масло быстро вносился антиокислитель, после чего пробка закрывалась.

В описанных условиях была исследована кинетика окисления белого масла и действие на окислительный процесс *n*-оксидифениламина, фенил- $\beta$ -нафтиламина, 4,4'-диаминодифенилдисульфида и диэтил-*n*-фенилендиамина, введенных в масло в количестве 0,1 ммоль на 100 г—в одном случае до начала окисления, в других опытах — в окисляющееся масло на различных стадиях реакции.

Хотя полученная при этом кинетическая кривая для чистого масла, снятая по поглощению кислорода, оказалась по форме близкой к полученной в приборе ГОСТ 981—52 по изменению кислотного числа масла, ход

Таблица 2

Характеристика продуктов окисления белого масла при проведении опыта в присутствии металлов (железо и медь) и без них

№ опыта	Условия окислительного опыта					Объем поглощенного маслом O <sub>2</sub> , мл на 100 г масла (приведен к нормальным условиям)	Результаты анализа окисленного масла (на 100 г)		
	температура бани, °С	продолжительность опыта, часы	число оборотов мешалки	навеска масла, г	присутствие металлов		кислотное число, мг КОН	коэффициент омыления, мг КОН	содержание спиртового глицерина (по Цевитинову), мл СН <sub>3</sub>
1	120—121	5	800	40	Fe и Cu	90,7	10	33,6	12,5
2	120—121	9	800	40	Без металлов	87,5	2	11,2	41,2

\* За вычетом метана, образовавшегося из карбоксильной группы присутствующих свободных кислот.

этой кривой показывал, что реакция идет в герметическом приборе быстрее. Причина заключается в более интенсивном перемешивании масла в условиях опыта и, следовательно, более полном контакте его с кислородом, что следует и из результатов одновременного окисления одного и того же образца белого масла в обоих приборах с контролем процесса по кислотному числу в том и в другом случае (рис. 2)\*.

Результаты испытания влияния перечисленных выше антиокислителей на различные стадии окисления белого масла в герметическом приборе графически показаны на рис. 3—6, где тонкой чертой обозначена кривая окисления чистого (неингибированного) масла, толстой — того же масла в присутствии ингибитора, добавленного перед началом опыта, и толстой прерывистой линией — ход окисления масла после добавления в него замедлителя на различных стадиях развития окислительного процесса. Время вброса антиокислителя обозначено на кривой окисления чистого масла стрелками. Измерявшиеся параллельно в некоторых случаях кислотные числа масла показаны на графиках в скобках. Результаты эти показали, что наблюдавшиеся ранее в прежних условиях особенности поведения замедлителей первой (*n*-оксидифениламин, фенил-β-нафтиламин) и второй (4,4'-диаминодифенилдисульфид, диэтил-*n*-фенилендиамин) групп полностью подтвердились и при контроле степени окисления масла по количеству поглощаемого им кислорода.

Опыты окисления белого масла в чистом виде и с добавлением тех же ингибиторов в той же концентрации на различных стадиях процесса в

\* Следует отметить также практическое совпадение кинетических кривых окисления одного и того же неингибированного белого масла, полученных в герметическом приборе в двух отдельных опытах, сопровождавшихся: один — измерением поглощенного кислорода, другой — кислотного числа масла. Это можно рассматривать как подтверждение предположения, что органические кислоты являются главным продуктом окисления белого масла в примененных условиях.

Кислотное число в этих опытах, так же как и всюду в этой работе, определялось титрованием навески масла 0,02 *N* спиртовым раствором КОН в спиртобензольном растворе в присутствии индикатора щелочного голубого и выражалось в миллиграммах КОН на 1 г масла.



описанном герметическом приборе с определением поглощенного кислорода повторены, но в отсутствие металлов (при замене металлической мешалки на стеклянную) и при сохранении прежними остальных условий проведения реакции. Полученные результаты показали, что масло окисляется в отсутствие металлов при той же температуре и скорости перемешивания значительно медленнее (рис. 7), но наблюдавшиеся различия в действии замедлителей первой и второй групп сохраняются и в этом случае (рис. 8—11).

Это весьма важное обстоятельство свидетельствует о том, что обнаруженные особенности действия ингибиторов на кинетику реакции имеют характер закономерностей и проявляются независимо от присутствия положительных катализаторов окисления углеводов (металлов) в системе, сохраняя свое значение для весьма «чистых» условий

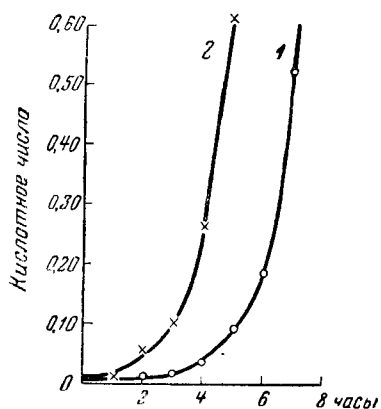


Рис. 2. Сравнительные опыты окисления белого масла в стандартном (1) и герметическом (2) приборах с контролем процесса по кислотному числу масла.

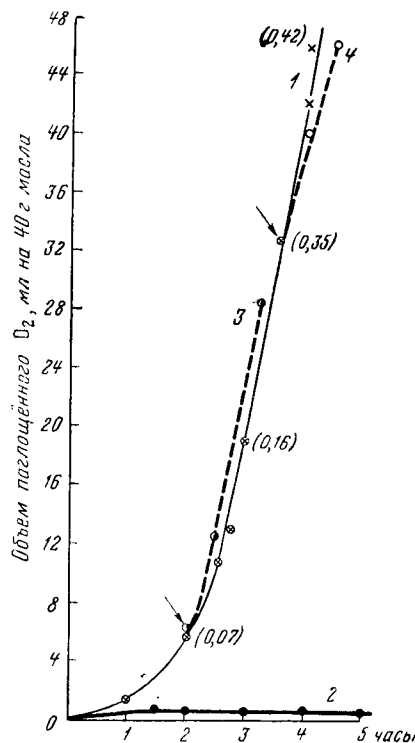


Рис. 3. Влияние на ход окисления (в герметическом приборе) белого масла добавления к нему 0,017 вес. % *n*-ок. сидифениламина;

1 — без добавки; 2 — добавление до начала опыта; 3 — добавление через 2 часа после начала окисления; 4 — добавление через 3 ч. 40 мин. после начала окисления.

В скобках приведены определенные параллельно кислотные числа масла.

опыта (не связанных с посторонним влиянием искусственно вводимых проокислителей).

Заслуживает быть отмеченным также тот факт, что, как показал анализ образцов неингибированного белого масла, окисленных до равной глубины (до поглощения одинаковыми навесками масла равного объема кислорода) в присутствии металлов и без них, в первом случае преобладающими продуктами реакции, остающимися в масле, являются органические кислоты, а во втором — спирты (табл. 2).

Заключительная серия опытов этого раздела работы была посвящена проверке вопроса, как ведет себя обычное нормально очищенное изоляционное масло при добавлении испытанных замедлителей первой и второй групп на различных стадиях его окисления. В качестве исходного

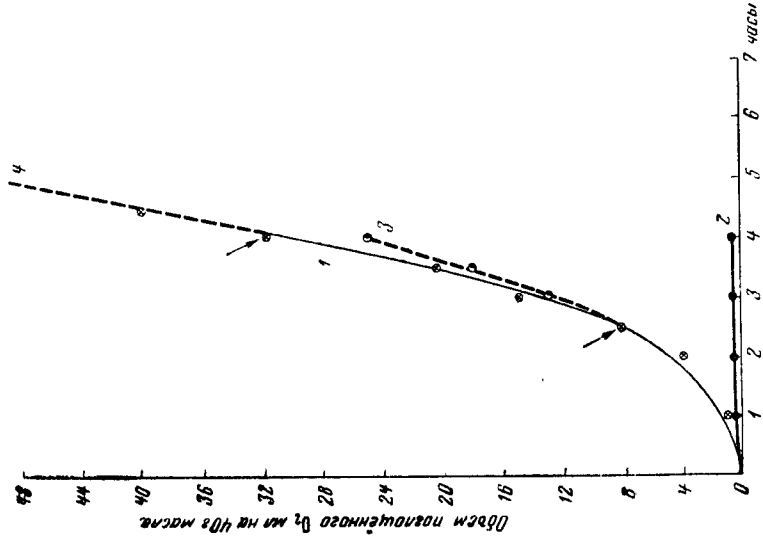


Рис. 4. Влияние на ход окисления (в герметическом приборе) белого масла добавления к нему 0,023 вес. % фенил- $\beta$ -нафтиламина: 1—без добавки; 2—добавление до начала опыта; 3—добавление через 2,5 часа после начала окисления; 4—добавление через 4 часа после начала окисления.

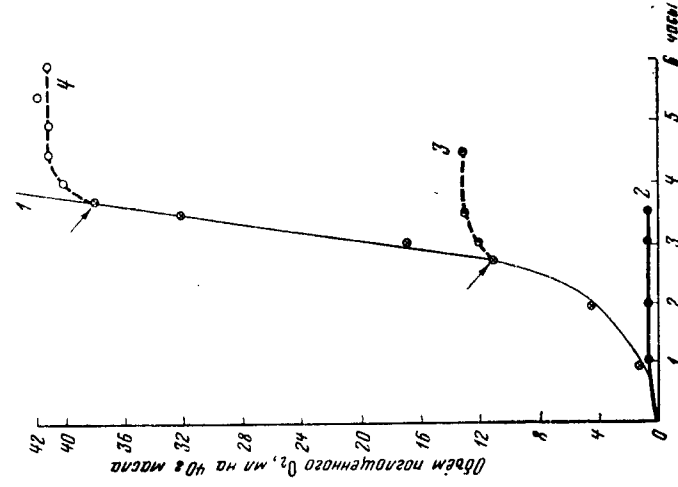


Рис. 5. Влияние на ход окисления в герметическом приборе белого масла добавления к нему 0,25 вес. % 4,4'-диаминодифенилди-сульфида: 1—без добавки; 2—добавление до начала опыта; 3—добавление через 2 часа 40 мин. после начала окисления; 4—добавление через 3 часа 40 мин. после начала окисления.

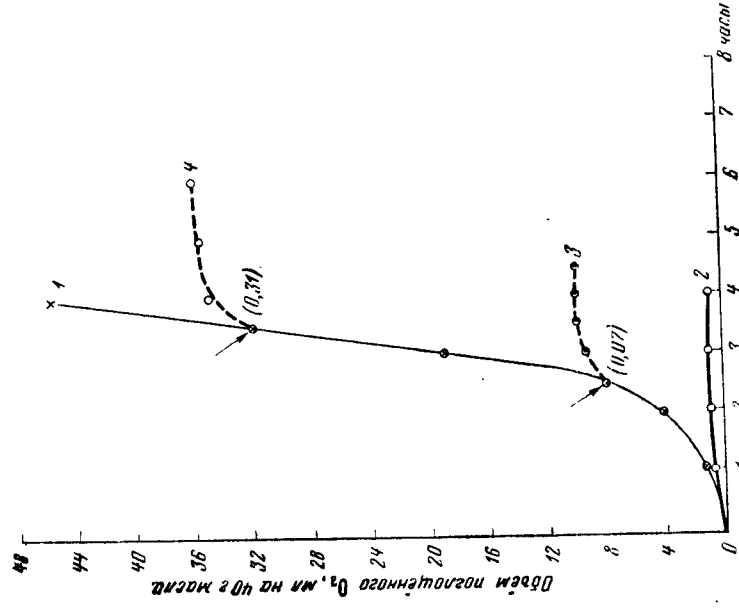


Рис. 6. Влияние на ход окисления в герметическом приборе белого масла добавления к нему 0,018 вес. % диэтил-7-фенилдиаминина:

1—без добавки; 2—добавление до начала опыта; 3—добавление через 2,5 часа после начала окисления; 4—добавление через 3,5 часа после начала окисления.  
В скобках указаны определенные параллельно кислотные числа масла.

материала для этих опытов служило трансформаторное масло, полученное на бакинском нефтеперегонном заводе им. Сталина из смеси балаханской масляной и романинской нефтей с добавлением (до 20%) дистиллята бузовинской нефти (свойства его даны в табл. 1). Это масло было окислено как в условиях ГОСТ 981-52 с определением изменения его кислотного числа, так и в описанном выше герметическом приборе также в присутствии металлов и при той же температуре (120°) с контролем про-

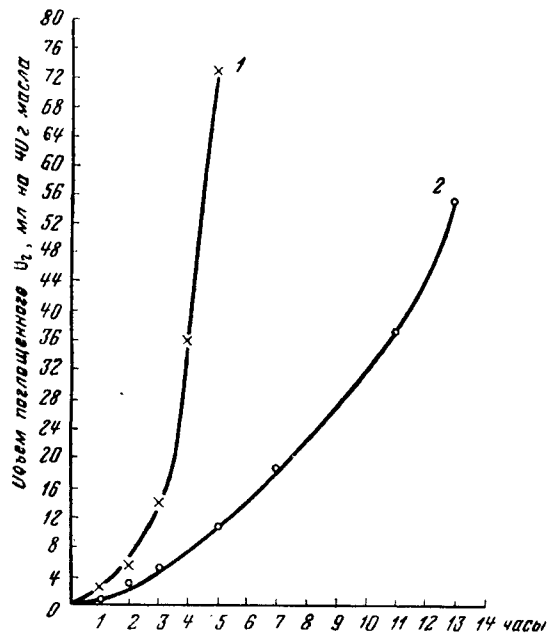


Рис. 7. Сравнительные опыты окисления неингибированного белого масла в герметическом приборе в присутствии металлов (1) и без них (2).

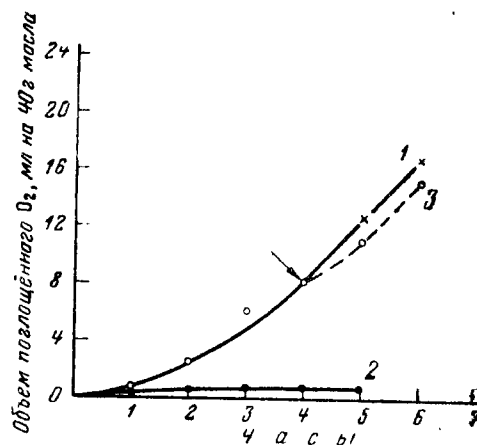


Рис. 8. Влияние на ход окисления в герметическом приборе, в отсутствие металлов, белого масла добавления к нему 0,018 вес. % *n*-оксидафениламина:

1— без добавки; 2— добавление до начала опыта; 3— добавление через 3 часа 50 мин. после начала окисления.

цесса по поглощению кислорода, при добавлении 0,1 ммол. *n*-оксидафениламина и 4,4'-диаминодифенилдисульфида в одних опытах—до, в других—после начала окисления масла. Результаты, приведенные на рис. 12—15, показывают, что трансформаторное масло окисляется, как и следовало ожидать, в принятых условиях гораздо медленнее белого, но характер действия замедлителей первой и второй групп на различные стадии окислительного процесса остается тем же, что и в случае белого масла. Оба испытанных антиокислителя задерживают окисление трансформаторного масла будучи внесены в него до начала реакции, но лишь замедлитель второй группы (4,4'-диаминодифенилдисульфид) оказался способным затормозить уже развившийся окислительный процесс. Таким образом, особенности действия ингибиторов первой и второй групп проявятся в полной мере и на трансформаторном масле, значительно слабее выраженном, чем белое, и не зависят от присутствия сохранившихся в нем ароматических углеводородов, а также смолистых веществ и других неуглеводородных примесей.

Как наблюдалось нами ранее [1], антиокислитель 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол (ионол) по характеру своего влияния на кинетику окисления

белого масла отличается от замедлителей первой и второй групп. Это соединение активно тормозит окисление масла при добавлении его до начала реакции, но, будучи введено в окисляющееся масло, способно останавливать процесс только в начальной фазе и не в состоянии задерживать его на стадии глубокого развития.

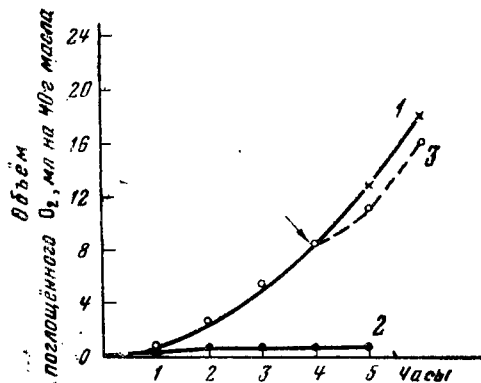


Рис. 9. Влияние на ход окисления в герметическом приборе, в отсутствие металлов, белого масла добавления к нему 0,023 вес. % фенил-β-нафтиламина:

1— без добавки; 2 — добавление до начала опыта; 3—добавление через 4 часа после начала окисления.

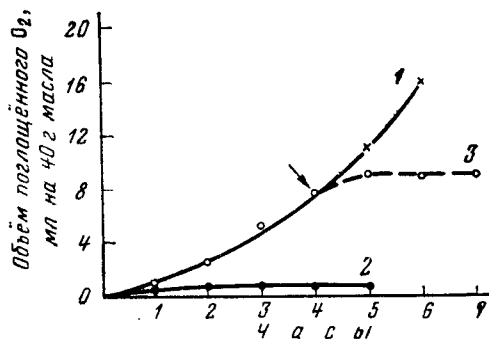


Рис. 10. Влияние на ход окисления в герметическом приборе, в отсутствие металлов, белого масла добавления к нему 0,025 вес. % 4,4'-диаминодифенилдисульфида:

1— без добавки; 2—добавление до начала опыта; 3— добавление через 3 часа 50 мин. после начала окисления.

Для проверки и дальнейшего исследования этого явления были поставлены опыты окисления белого масла с введением в него ионола до

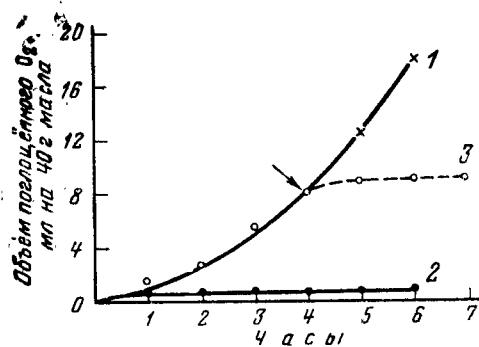


Рис. 11. Влияние на ход окисления в герметическом приборе, в отсутствие металлов, белого масла добавления к нему 0,017 вес. % диэтил-п-фенилендиамин:

1— без добавки; 2 — добавление до начала опыта; 3—добавление через 4 часа после начала окисления.

начала реакции и в двух других пробах — в начальной фазе процесса и по достижении им постоянной скорости. Одна серия этих опытов была проведена в условиях ГОСТ 981-52 с применением повышенной концентрации ионола (0,88 вес. %), другая — в описанном выше герметическом приборе также при 120°, при концентрации ионола 0,2 вес. %, с контролем реакции по поглощению кислорода в присутствии металлов и без них.

Полученные результаты показали, что охарактеризованное выше поведение ионола не изменяется от того, учитывается ли степень окисления масла

по росту его кислотного числа или по количеству поглощенного кислорода, не зависит от присутствия металлов (железа и меди) в зоне реакции и от повышения концентрации замедлителя в масле (рис. 16—18) так же, как и в случае антиокислителей первой и второй групп. Увеличение добавляемого в окисляющееся масло количества ионола до 0,88

вес. % (что по крайней мере в 4 раза превышает обычно применяемую концентрацию этого ингибитора) не вызывает торможения окисления масла при достижении последним кислотного числа 0,40 (рис. 16), хотя 0,11% этого замедлителя оказалось достаточным, чтобы задержать реакцию при вбросе его в окисляющееся масло с кислотным числом 0,12 [1].

При дальнейшем расширении числа исследованных нами замедлите-

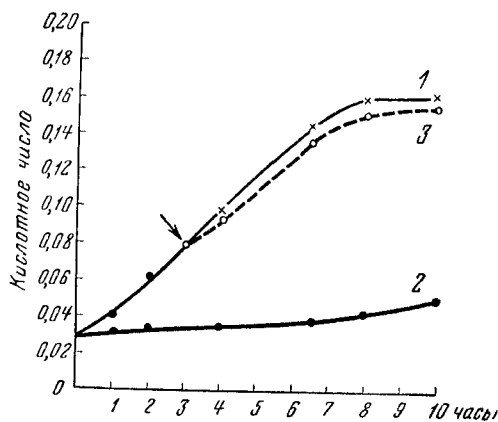


Рис. 12. Влияние на ход окисления в стандартном приборе трансформаторного масла добавления к нему 0,018 вес. % *n*-оксида дифениламина:

1—без добавки; 2 — добавление до начала опыта; 3 — добавление через 3 часа после начала окисления.

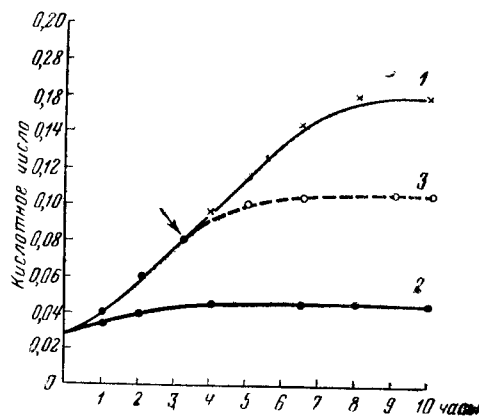


Рис. 13. Влияние на ход окисления в стандартном приборе трансформаторного масла добавления к нему 0,025 вес. % 4,4'-диаминодифенилсульфида:

1 — без добавки; 2 — добавление до начала опыта; 3 — добавление через 3 часа 15 мин. после начала окисления.

лей выяснилось, что 2,6-ди-трет. бутил-4-метилфенол, как это будет подробнее изложено ниже, является представителем большой группы веществ, действующих аналогично на процесс окисления белого масла. К ней принадлежат также  $\beta$ -нафтол,  $\beta$ -нафтиламин, *m*-фенилендиамин, *o*-аминофенол, диэтил-*o*-аминофенол, резорцин, дифенил-*n*-фенилендиамина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -динафтил-*n*-фенилендиамины.

Для того чтобы уточнить, на какой стадии идущего окислительного процесса проявляется тормозящее действие замедлителей, принадлежащих к этой новой, третьей группе, при вбросе их в окисляющееся масло и где это действие прекращается, была проведена серия опытов окисления белого масла в присутствии  $\beta$ -нафтола, являющегося одним из характерных представителей третьей группы антиокислителей. Масло окислялось в условиях ГОСТ 981-52 (барботирование 30 г масла кислородом при 120° в присутствии железа и меди, с контролем процесса по кислотному числу масла) одновременно в восьми пробах: 1) в чистом виде; 2) в присутствии 0,1 вес. %  $\beta$ -нафтола, добавленного в масло перед началом окисления; 3) с введением 0,1 вес. %  $\beta$ -нафтола в чистое окисляющееся масло спустя 4,5 часа после начала реакции (при кислотном числе масла 0,07; 4—8) с добавлением того же ингибитора в той же концентрации в пять новых порций окисляющегося масла — по достижении ими кислотных чисел 0,10; 0,13; 0,14; 0,15 и 0,18. Полученные результаты приведены на рис. 19, где, как и на предыдущих графиках, тонкой чертой обозначена кинетическая кривая окисления чистого масла, жирной — того же масла в присутствии  $\beta$ -нафтола, добавленного перед началом опыта, и толстой прерывистой линией — ход окисления масла после

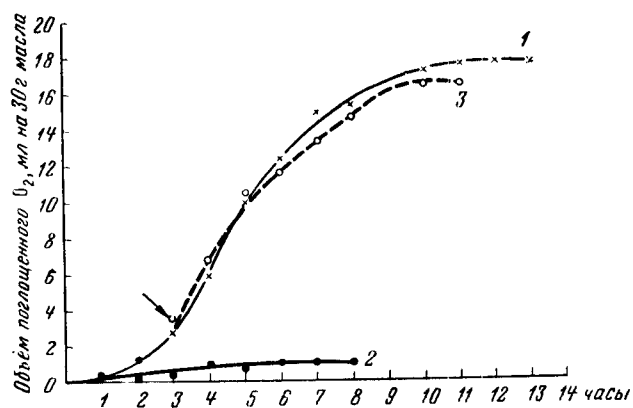


Рис. 14. Влияние на ход окисления в герметическом приборе трансформаторного масла добавления к нему 0,018 вес. % *n*-оксидафениламина:

1 — без добавки; 2 — добавление перед началом опыта; 3 — добавление через 3 часа после начала окисления

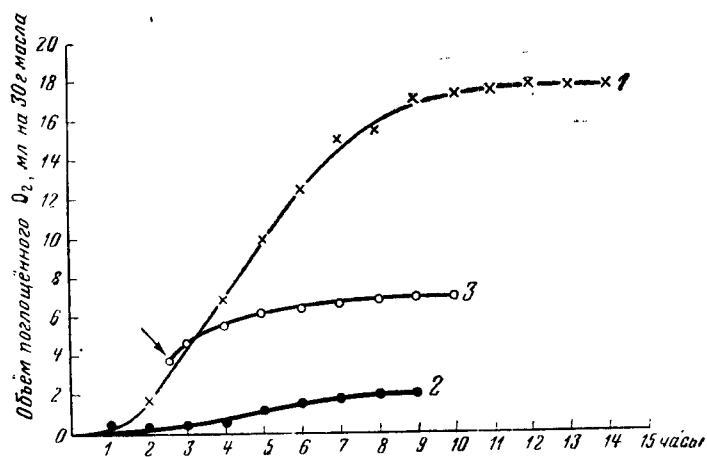


Рис. 15. Влияние на ход окисления в герметическом приборе трансформаторного масла добавления к нему 0,025 вес. % 4,4'-диаминодифенилдисульфида:

1 — без добавки; 2 — добавление до начала опыта; 3 — добавление через 2,5 часа после начала окисления.

вброса в него  $\beta$ -нафта на различных стадиях процесса. Места вбросов антиокислителя обозначены на кривой окисления чистого масла стрелками. Рассмотрение этой диаграммы приводит к выводу, что свойство антиокислителей третьей группы тормозить идущую реакцию окисления при вбросе их в окисляющееся масло проявляется в ее автокаталитической стадии, в периоде самоускорения реакции, и прекращается, когда скорость ее становится практически постоянной.

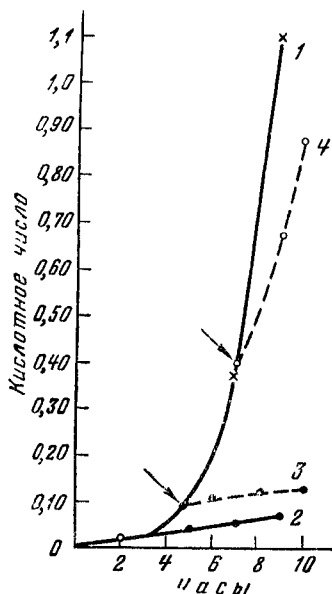


Рис. 16. Влияние на ход окисления в стандартном приборе белого масла добавления к нему 0,88 вес. % ионола:

1— без добавки; 2— добавление до начала опыта; 3— добавление через 4 часа 40 мин. после начала окисления; 4— добавление через 7 час. после начала окисления

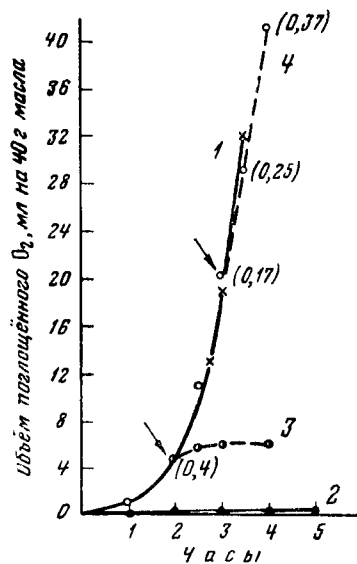


Рис. 17. Влияние на ход окисления в герметическом приборе в присутствии металлов белого масла добавления к нему 0,2 вес. % ионола:

1— без добавки; 2 — добавление до начала опыта; 3— добавление через 2 часа после начала окисления; 4— добавление через 3 часа после начала окисления

Для обследования особенностей механизма действия большего числа замедлителей и в поисках связи между этими особенностями и химическим строением замедлителей нами было испытано, помимо описанных выше пяти антиокислителей, влияние на окисление белого масла еще 16 веществ, известных как ингибиторы автоокисления нефтяных углеводородов, принадлежащих к различным классам органических соединений (одноатомные и многоатомные ароматические амины, фенолы, аминифенолы, тиоамины). Все они были чистыми веществами с проверенными константами.

Окисление белого масла в присутствии этих веществ (примененных в некоторых случаях в различных концентрациях), добавленных в масло на различных стадиях реакции, осуществлялось в условиях ГОСТ 981-52. Каждый из испытанных антиокислителей вносился в масло: а) до начала окисления; б) в период, когда реакция идет с самоускорением (при достижении исследованным белым маслом кислотного числа 0,06—0,12), и в) в стадии, когда реакция приобретает постоянную скорость (при кислотном числе масла более 0,25).

Результаты этих опытов, суммированные в табл. 3, показали, что подобно ионолу на окисление белого масла влияет ряд веществ, образующих третью, самую многочисленную группу замедлителей (к ней относятся 10 веществ из 21 испытанных), отличающуюся способностью останавливать идущую реакцию только в ее автокаталитической стадии. Остальные исследованные ингибиторы принадлежат либо ко второй группе (восемь соединений) и тормозят развивающуюся реакцию на всем обследованном протяжении кинетической кривой, либо к первой (три вещества), представители которой вообще не действуют на процесс окисления масла будучи добавлены к нему после того, как реакция началась.

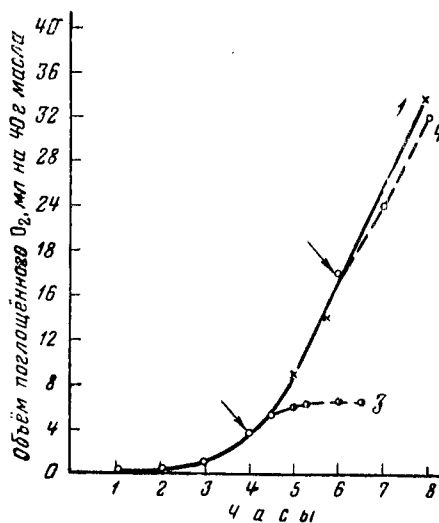


Рис. 18. Влияние на ход окисления в герметическом приборе в отсутствие металлов белого масла добавления к нему 0,2 вес. % ионола:

1 - без добавки; 2 - добавление до начала опыта; 3 - добавление через 4,5 часа после начала окисления; 4 - добавление через 6 час. после начала окисления

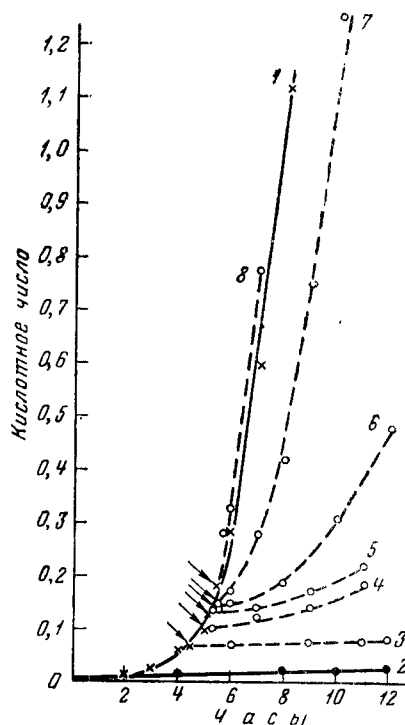


Рис. 19. Влияние на ход окисления в стандартном приборе белого масла добавления к нему 0,1 вес. %  $\beta$ -нафтола;

1 - без добавки; 2 - добавление до начала опыта; 3 - добавление через 4,5 часа после начала окисления; 4 - 8 - добавление на различных стадиях дальнейшего развития реакции

Отсюда становится возможным дать классификацию замедлителей автоокисления нефтяных масел, основанную на характере их влияния на различные стадии окислительного процесса (табл. 3).

Для суждения о связи между строением ингибиторов и исследованным в данной работе направлением их действия на кинетику окисления масел необходимо испытать большее, чем это нам пока удалось, число различных построенных антиокислителей. Все же, сравнивая приведенные в табл. 3 структурные формулы индивидуальных веществ, принадлежащих к каждой из трех охарактеризованных выше групп замедлителей, можно отметить два существенных обстоятельства, относящихся к этой области:

а) сама по себе химическая природа функциональной группы, входящей в молекулу замедлителя, не определяет полностью принадлеж-



ность его к той или иной кинетической группе (в каждой из последних имеются амины и фенолы), хотя в отдельных случаях она и играет некоторую роль (различное поведение первичных и вторичных ароматических аминов);

б) важное значение принадлежит, по-видимому, положению функциональных групп в молекуле ингибитора, так как от него в сильной степени зависит для исследованных веществ направление действия их на кинетику окислительного процесса.

Так, например, отличительной особенностью строения замедлителей второй группы, принадлежащих к классам ароматических аминов, фенолов или аминифенолов, является то, что аминная группа имеет в них первичный характер и находится, так же как и фенольный гидроксил, только в активных  $\alpha$ - или пара-положениях ( $\alpha$ -нафтиламин,  $\alpha$ -нафтол, *n*-аминифенол, гидрохинон). Изомерные же им соединения, где эти же функции присутствуют в менее реакционно-способных  $\beta$ -, а также орто- или мета-положениях, реагируют как представители третьей группы ингибиторов ( $\beta$ -нафтиламин,  $\beta$ -нафтол, *o*-аминифенол, резорцин). Когда же в антиокислителе второй группы — *n*-аминифеноле — активная аминогруппа утрачивает свой первичный характер в результате введения в нее фенольного радикала, то получающийся фенол-*n*-аминифенол (*n*-оксидифениламин) реагирует уже как замедлитель первой группы.

#### ВЫВОДЫ

1. Подтвержден наблюдавшийся нами ранее факт существования двух групп замедлителей автоокисления углеводородов нефтяных масел. Ингибиторы первой группы задерживают реакцию окисления белого масла только при добавлении их до начала опыта. Вещества, принадлежащие ко второй группе, способны останавливать и уже начавшийся окислительный процесс, в том числе и в стадии глубокого его развития.


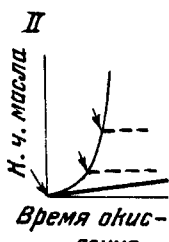
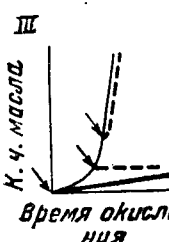
2. Показано, что отмеченные особенности действия замедлителей первой и второй групп на окисление белого масла сохраняются и в случае применения этих же замедлителей к обычно очищенному трансформаторному маслу.

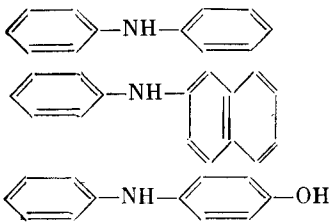
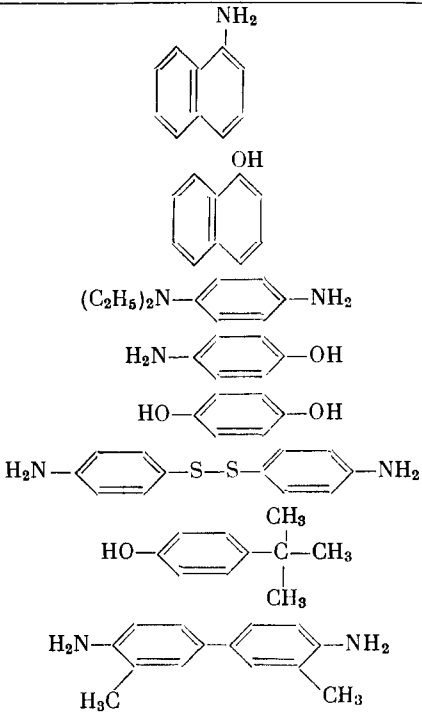
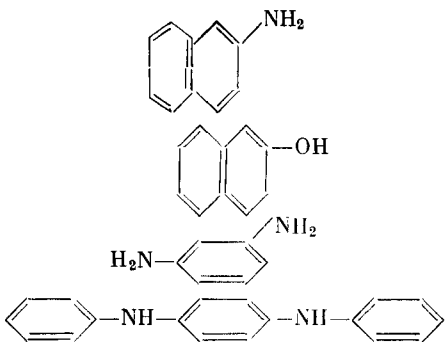
3. Установлено существование новой обширной группы антиокислителей, занимающей как бы среднее положение между первой и второй группами. Замедлители этой третьей группы способны, как и ингибиторы первых двух групп, тормозить окисление масла, будучи добавлены в него до начала процесса, но останавливают идущую реакцию окисления только в ее автокаталитической стадии.

4. Показано, что эти особенности действия замедлителей первой, второй и третьей групп, наблюдавшиеся при окислении белого масла в условиях ГОСТ 981-52, не зависят от концентрации этих веществ в масле, не изменяются от того, учитывается ли степень окисления масла по его кислотному числу или по поглощенному им кислороду, а также от присутствия металлов (железа, меди) в зоне реакции.

5. Исследовано влияние на различные стадии окисления белого масла в общей сложности 21 различно построенных органических соединений (содержащих аминные, фенольные функции, а также сульфидную серу), известных как ингибиторы автоокисления нефтяных углеводородов. Установлено, что каждое из этих соединений принадлежит к одной из охарактеризованных выше групп замедлителей, различающихся по характеру их влияния на кинетику окисления масла.

Классификация замедлителей автоокисления нефтяных масел, основанная

Кинетическая группа Влияние на кинетику окислительного процесса замедлителя, введенного в масло на различных стадиях реакции (схемы)	Замедлитель
<p>I</p> 	<p>Дифениламин Фенил-β-нафтиламин n-Оксидифениламин</p>
<p>II</p> 	<p>α-Нафтиламин α-Нафтол Диэтил-n-фенилендиамин n-Аминофенол Гидрохинон 4,4'-Диаминодифенилдисульфид n-трет. Бутилфенол O-Толидин</p>
<p>III</p> 	<p>β-Нафтиламин β-Нафтол m-Фенилендиамин Дифенил-n-фенилендиамин</p>

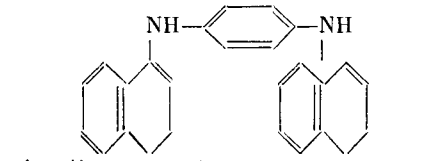
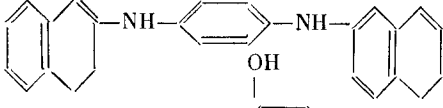
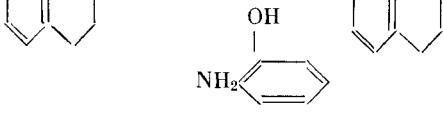
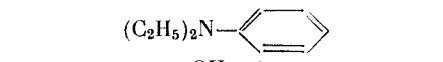
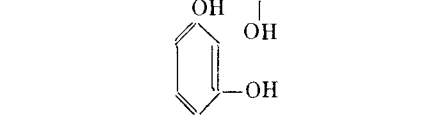
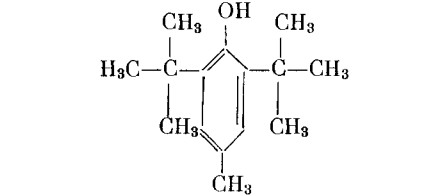
Структурная формула	Испытанная концентрация замедлителя (вес. % на масло)	Влияние на термический распад гидроперекисей
	<p>0,017</p> <p>0,023; 0,07</p> <p>0,018; 0,036; 0,072</p>	<p>Не действует на распад гидроперекисей</p>
	<p>0,20</p> <p>0,10</p> <p>0,008; 0,017</p> <p>0,010</p> <p>0,110</p> <p>0,003; 0,01; 0,025</p> <p>0,20</p> <p>0,0212</p>	<p>Активно способствует разложению гидроперекисей</p>
	<p>0,10</p> <p>0,10; 0,30;</p> <p>0,90</p> <p>0,010</p> <p>0,026; 0,05</p>	<p>Умеренно способствует разложению гидроперекисей</p>

Кинетическая группа Влияние на кинетику окислительного процесса замедлителя, введенного в масло на различных стадиях реакции (схемы)	Замедлитель
III (продолжение)	Ди- $\alpha$ -нафтил- <i>n</i> -фенилендиамин  Ди- $\beta$ -нафтил- <i>n</i> -фенилендиамин  <i>o</i> -Аминофенол  Диэтил- <i>o</i> -аминофенол  Резорцин  2,6-Ди-трет. бутил-4-метилфенол

6. Предложена классификация замедлителей автоокисления нефтяных масел, основанная на различном действии их на отдельные стадии окислительного процесса. Выявлены некоторые особенности химического строения замедлителей, определяющие принадлежность их к отдельным кинетическим группам.

7. Полученные результаты позволяют решать такие вопросы, как стабилизация подвергающихся окислительному старению нефтяных масел не только в свежем виде (до загрузки в агрегат), как это практикуется, но и в процессе их эксплуатации. Кроме того, неодинаковое действие замедлителей I, II и III групп на отдельные стадии окислительного процесса, зависящее от их способности взаимодействовать с разными промежуточными продуктами реакции, позволяет осуществить подбор смесей антиокислителей (принадлежащих к различным кинетическим группам), усиливающих действие друг на друга, что нашло подтверждение на практике.

Таблица 3 (продолжение)

Структурная формула	Испытанная концентрация замедлителя (вес. % на масло)	Влияние на термический распад гидроперенисей
	0,020	
	0,020	
	0,016; 0,033	
	0,07	
	0,11	
	0,022; 0,05; 0,11 0,22; 0,44; 0,88	

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Иванов, Е. Д. Вильнская. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 260.
2. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 95, 603 (1954).
3. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 95, 1009 (1954).
4. G. W. Kennerly, W. L. Patterson Jr. Доклад на собрании Американского химического общества в Миннеаполисе 11—16 сентября 1955 г. Реферат в журнале «Erdöl u. Kohle», 9, 248 (1956).
5. Сб. Методы испытания нефтепродуктов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953.
6. С. С. Медведев, А. И. Подъяпольская. ЖФХ, 13, 719 (1939).

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

*С. Р. Рафиков и Б. В. Суворов*

*(Институт химических наук Академии наук Каз. ССР)*

В реакциях окисления молекулярным кислородом, как и в других цепных процессах, обрыв реакционной цепи осуществляется не только путем рекомбинации радикалов, но и вследствие их взаимодействия с ингибиторами. Механизм действия значительной группы ингибиторов удовлетворительно объясняется теорией цепных реакций Н. Н. Семенова, согласно которой обрыв цепи ингибиторами можно рассматривать как частный случай передачи цепи с образованием менее активного свободного радикала [1, 2]. Такой механизм вполне приемлем для ингибиторов, в молекуле которых содержится подвижный атом водорода. Однако имеющийся в литературе опытный материал показывает, что ингибиторами окисления молекулярным кислородом могут служить вещества самой различной химической природы (фенолы, амины, аминафенолы, органические и минеральные кислоты, вода, хиноны, сульфиды и др.). Кроме того, нужно учитывать, что в реальных условиях автоокисления углеводородов в реакционной среде возможно одновременное существование не только свободных радикалов типа  $R^{\cdot}$ ,  $RO^{\cdot}$ ,  $ROO^{\cdot}$ ,  $HO^{\cdot}$ ,  $HOO^{\cdot}$ , но и неустойчивых перекисных соединений типа  $ROOR$ , которые в свою очередь могут непосредственно реагировать с молекулами ингибитора.

Разнообразие химической природы ингибиторов и многообразие возможных промежуточных продуктов окисления не позволяют дать исчерпывающее объяснение механизма действия ингибиторов, исходя лишь из общих теоретических положений.

Вполне естественно, что затруднения, встретившиеся при объяснении механизма действия ингибиторов различной химической природы, вызвали необходимость экспериментальной проверки тех или иных теоретических предположений. При постановке такого ряда исследований основными вопросами, интересовавшими различных авторов, являлись:

- а) выяснение наиболее чувствительной к действию ингибиторов стадии реакции окисления;
- б) отношение некоторых промежуточных продуктов окисления (прежде всего перекисей) к ингибиторам;
- в) раскрытие сущности химических процессов, протекающих в присутствии ингибиторов, и классификация ингибиторов по определенным признакам.

Большинство авторов при решении этих вопросов пользовались кинетическими методами исследования. Лишь в отдельных работах были выделены продукты химического взаимодействия ингибиторов с различными перекисями или радикалами, образующимися при их распаде.

Так, например, Ф. М. Березовская и Е. К. Варфоломеева [3] изучали кинетику распада некоторых органических перекисных соединений в присутствии небольших количеств ингибиторов и нашли, что при изученных условиях наличие ингибиторов существенно не отражается на скорости распада перекисей. Отсюда авторы делают неожиданный вывод о том, что ингибиторы не взаимодействуют с перекисями, как первичными продуктами окисления, а препятствуют их образованию.

К. И. Иванов и сотрудники [4] в ряде работ установили, что наиболее эффективное действие ингибиторов проявляется в начальных стадиях автоокисления углеводов. На основании систематического изучения кинетики окисления углеводов в присутствии различных ингибиторов К. И. Ивановым предложена классификация ингибиторов по эффективности их действия на разные периоды реакции окисления.

А. С. Кузьминский [5] изучал кинетику окисления каучуков в присутствии различных ингибиторов и нашел, что ингибирующая способность изученных соединений находится в прямой зависимости от подвижности водородного атома гидроксильной или аминной групп, что в свою очередь связано с величиной энергии сопряжения. Можно указать также и на другие работы, в которых изучалась кинетика разложения перекисей в присутствии ингибиторов [6] или кинетика окисления органических соединений в присутствии или в отсутствие ингибиторов [7]. Экспериментальные данные, приводимые в цитируемых выше работах, дают то или иное косвенное доказательство вероятного механизма участия некоторых групп ингибиторов в процессах торможения реакции окисления.

Денисон и Конди [8] применили метод прямого доказательства механизма ингибирующего действия диалкилсульфидов на автоокисление углеводов. Ими показано, что алкилсульфиды, являющиеся весьма устойчивыми к действию молекулярного кислорода, в условиях автоокисления легко реагируют с гидроперекисями, образуя сульфоксид и сульфон, с одной стороны, и соответствующий взятой гидроперекиси спирт, с другой.

С. Гамбарян и сотрудники [9] изучали строение продуктов взаимодействия перекиси бензоила с ароматическими аминами, которые, как известно, обладают значительным ингибирующим действием. Имеются указания [10], что хиноны легко присоединяют свободные радикалы, чем, по-видимому, и объясняется ингибирующее действие хинонов. Аналогичный механизм может быть применен и для объяснения ингибирующей роли нитросоединений, которые легко алкилируются перекисями [11].

Недавно [12] появилась работа, в которой установлен механизм взаимодействия диметиланилина с перекисью бензоила и ее производными.

В нашей лаборатории было установлено [13], что ацильные перекиси энергично реагируют с фенолом, аминафенолами, анилином и гидрохиноном при температурах намного ниже температуры распада перекиси на свободные радикалы. В случае аминов, аминафенолов и фенола эта реакция протекает с взрывной скоростью, а в случае гидрохинона (в растворителях) протекает количественно при комнатной температуре с образованием кислоты и хинона. Позднее было найдено, что алкильные и арильные гидроперекиси и перекиси реагируют с гидрохиноном и ароматическими аминами и аминафенолами в эквимолекулярных соотношениях, но при повышенных температурах, когда начинается распад этих перекисей, с заметной скоростью.

Многочисленные экспериментальные данные показали, что механизм действия ингибиторов, содержащих подвижный атом водорода в молекуле, зависит от химической природы ингибитора и перекиси, а также от условий реакции. Ингибиторы указанного типа могут реагировать как с молекулами перекисных соединений, так и со свободными радикалами различных типов, образующихся в процессе реакции.

Тот факт, что некоторые исследователи [2, 5, 6] не обнаружили заметного влияния ингибиторов на скорость распада перекисей, объясняется методическими ошибками, а также тем, что многие авторы не учитывают возможности стехиометрического взаимодействия перекисных соединений и радикалов с ингибитором. Аналогичные ошибки допускались также при изучении кинетики окисления в присутствии ингибиторов, вследствие чего разными авторами часто получались противоположные результаты.

Поскольку ингибиторы с подвижным атомом водорода реагируют с перекисями (или с радикалами) приблизительно в эквимолекулярных соотношениях, а обычно применяемые концентрации ингибиторов малы, то естественно ожидать, что наиболее эффективное их действие должно проявляться в начальной стадии реакции автоокисления, когда концентрация перекисей и свободных радикалов мала. В последующих этапах реакции, когда в реакционной среде накапливается значительное количество перекисей, введение малых количеств ингибиторов не может оказать существенного влияния на ход процесса накопления перекисей, если введенный ингибитор способен в данных условиях к взаимодействию с перекисями. Для подтверждения указанных выше положений на рис. 1—5 приводятся кинетические кривые накопления гидроперекиси (ГП) при автоокислении циклогексена при  $40^\circ$  в присутствии некоторых ингибиторов (рис. 1—5).

Как видно из приводимых на рис. 1—5 кривых, изученные нами ингибиторы имеют различную эффективность. Для достижения сравнимого ингибирующего эффекта требуется в 10—20 раз больше анилина, чем дифениламина, *n*-аминофенола и сходных соединений. Приводимые данные показывают также, что введение сравнительно небольших количеств ингибиторов в начале реакции окисления удлиняют индукционный период процесса накопления перекисей цепным путем на 4—7 час.

После накопления в реакционной среде значительного количества перекисей (5—10%) малые количества ингибитора не могут препятствовать дальнейшему накоплению перекисей, хотя и наблюдается некоторое замедление скорости реакции сразу после введения ингибитора. Введение примерно эквивалентных количеств ингибитора приводит к разрушению накопившейся перекиси.

Было интересным выяснить, что происходит с ингибитором, введенным до начала реакции, в индукционный период, т. е. до появления первых следов перекисей в реакционной среде. Для выяснения этого вопроса было проведено автоокисление этилбензола при  $50^\circ$  в присутствии 0,7% гидрохинона. При этих условиях аналитически определяемое количество перекисей появляется лишь после 20-часового пропускания кислорода. Было обнаружено, что за это время взятый гидрохинон полностью превратился в хинон, который, по-видимому, не является в данных условиях ингибитором автоокисления этилбензола. В данном случае хинон мог образоваться за счет окисления гидрохинона кислородом. Однако специальным опытом было показано, что при окислении гидрохинона в сравнимых условиях, но в бензольном растворе, лишь 0,2% взятого гидрохинона превращается в хинон за 50 час. При более высоких температурах



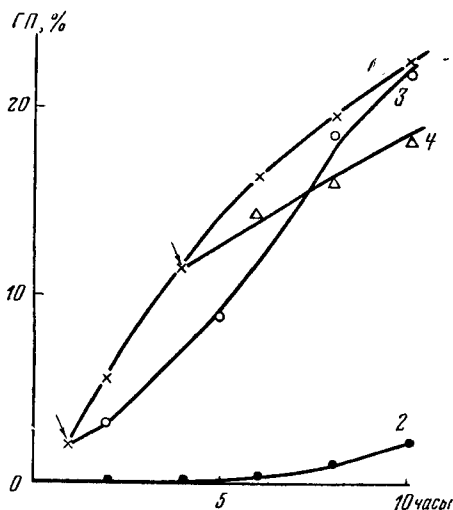


Рис. 1. Влияние добавки 0,05% фенола на накопление перекисей при окислении циклогексана:  
1—без добавки; 2 — добавка введена до начала реакции; 3 — добавка введена через 1 час (2% гидроперекиси); 4 — добавка введена через 4 часа (10,7% гидроперекиси)

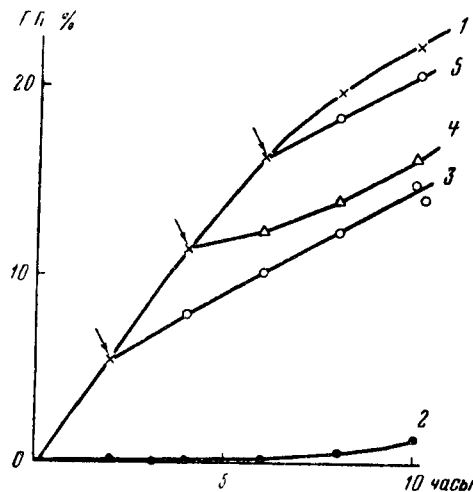


Рис. 2. Влияние добавки 0,1% гидрохинона на накопление перекисей при окислении циклогексана:  
1 — без добавки; 2 — добавка введена до начала реакции; 3 — добавка введена через 2 часа (5,5% гидроперекиси); 4 — добавка введена через 4 часа (11,5% гидроперекиси); 5 — добавка введена через 6 часов (16,5% гидроперекиси).

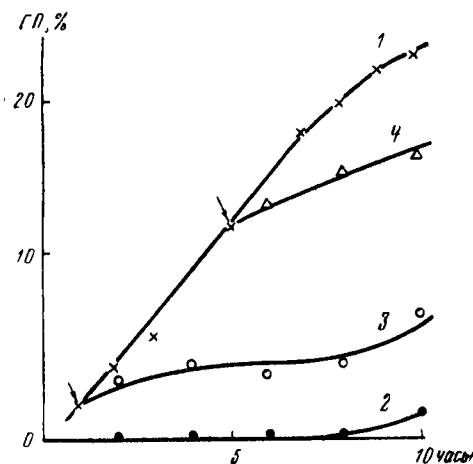


Рис. 3. Влияние добавки 0,05% *p*-аминофенола на накопление перекисей при окислении циклогексана:  
1 — без добавки; 2 — добавка введена до начала реакции; 3 — добавка введена через час (2% гидроперекиси); 4 — добавка введена через 5 часов (11,3% гидроперекиси)

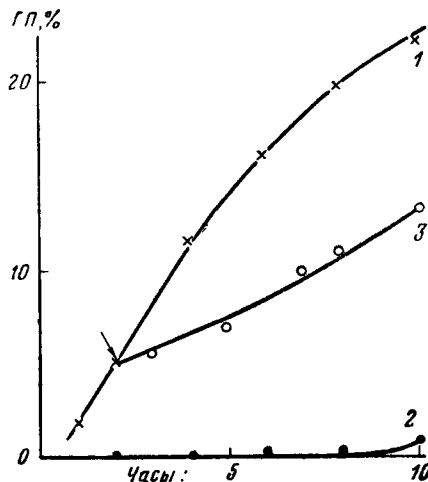


Рис. 4. Влияние добавки 0,025% *p*-фенилендиамина на накопление перекисей при окислении циклогексана:  
1 — без добавки; 2 — добавка введена до начала реакции; 3 — добавка введена через 2 часа (5% гидроперекиси)

фенолы оказались также весьма стойкими к действию молекулярного кислорода в отсутствие катализаторов и щелочей. Так, например, при окислении фенола при 150° в течение 6 час. не наблюдается образование воды и окислов углерода, а небольшое потемнение связано с осмолением не более 0,1% взятого в реакцию фенола. При окислении гидрохинона

в токе кислорода при  $180^\circ$  в течение 6 час. 93% исходного вещества остается неизменным, около 1% превращается в хинон и около 6% — в смолообразные продукты. Даже такое соединение, как пирагаллол, при  $150^\circ$  в течение 7 час. окисляется лишь на 11% с образованием смолообразных продуктов.

Следовательно, превращение гидрохинона в хинон в индукционный период автоокисления связано с его взаимодействием со свободными радикалами и перекисями, концентрация которых еще мала. Вследствие этого затормаживается накопление перекисей в реакционной среде цепным путем.

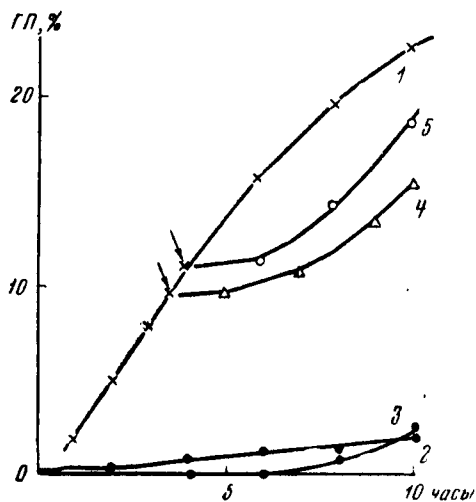


Рис. 5. Влияние добавок анилина (0,6%) и дифениламина (0,05%) на накопление перекисей при окислении циклогексана (данные двух отдельных опытов):

1 — без добавок; 2 — добавка анилина до начала реакции; 3 — добавка дифениламина до начала реакции; 4 — добавка дифениламина через 3,5 час. (9,6% гидроперекиси); 5 — добавка анилина через 3,5 час. (11,0% гидроперекиси)

можно рассматривать как соединения, способные устранить тормозящее действие ингибиторов на процессы окисления молекулярным кислородом. Мало того, при известных условиях, а именно, когда соединения, являющиеся типичными ингибиторами, входят в состав радикальных систем, они могут вступать в роли коактиваторов процесса окисления.

Представлялось также интересным выяснить влияние сильных кислот на процессы автоокисления. Как и следовало ожидать, небольшие количества сильных кислот сильно тормозят автоокисление углеводородов и альдегидов. Так, например, присутствие 0,05% серной кислоты весьма эффективно тормозит окисление кумола и бензальдегида. Механизм тормозящего действия серной кислоты в случае окисления кумола можно объяснить тем, что образующаяся гидроперекись кумола в присутствии кислоты разлагается с образованием фенола, который и является истинным ингибитором процесса.

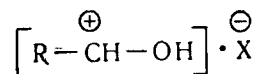
Как известно из работ Н. М. Эмануэля и сотрудников [14], при газофазном инициировании окисления парафинов окислами азота для одного образца парафина наблюдалось торможение процесса окисления после определенного периода, если инициатор поступал в течение всего про-

Необходимо указать, что приведенные закономерности справедливы лишь к случаю некатализируемого автоокисления, когда сам ингибитор более стоек к окислению, чем окисляемое соединение.

В присутствии катализаторов или щелочей ингибиторы типа гидрохинона, аминофенолов и т. п. сами окисляются с чрезвычайно высокой скоростью и не могут являться ингибиторами. Так, например, было установлено, что даже наличие больших количеств фенола или гидрохинона не оказывает влияния на каталитическое окисление углеводородов в паровой фазе на окислах ванадия. Общеизвестна легкая окисляемость фенолов в щелочных средах или в присутствии солей элементов с переменной валентностью. Следовательно, окислы и соли металлов с переменной валентностью, щелочи, а также перекиси и другие генераторы свободных радикалов

цесса и вода из реакционной среды не удалялась полностью. Как было выяснено спектроскопическими исследованиями, этот образец парафина содержал алкилнафталины, гидроперекиси которых в кислой среде могли распадаться с образованием фенолов.

Торможение сильными кислотами автоокисления альдегидов можно объяснить изменением химической природы альдегидов под влиянием кислот. Известно, что с сильными кислотами альдегиды образуют карбониевый комплекс типа



Водород при карбониевом углероде в таких комплексах, в противоположность водороду прикарбонильного углерода в альдегидах, является малоподвижным [15]. Весьма вероятно, что процесс самоторможения при накоплении большого количества бензойной кислоты при окислении бензальдегида также объясняется образованием карбониевого комплекса, за счет взаимодействия альдегида с бензойной кислотой, которая, как известно, является достаточно сильной кислотой ( $K = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ).

### ВЫВОДЫ

1. Ингибиторами автоокисления могут являться соединения весьма различной химической природы, которые способны:

- а) отдавать атомы водорода свободным радикалам с образованием малоактивного радикала;
- б) вступать в обменную реакцию с перекисными соединениями;
- в) присоединять свободные радикалы с образованием стабильных молекул;
- г) вызывать направленный распад промежуточных продуктов окисления с образованием ингибиторов того или иного типа;
- д) изменять подвижность атомов водорода в окисляемом соединении или в промежуточных продуктах окисления.

2. Эффективность и направление действия ингибиторов зависят от условий реакций. При условиях, когда ингибиторы окисляются с большей скоростью, чем окисляемое соединение, они перестают быть ингибиторами.

3. Наиболее эффективное действие ингибиторов проявляется в начальной стадии реакции окисления, когда концентрация свободных радикалов и перекисей сопоставима с концентрацией ингибиторов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Н. М. Эмануэль. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 117.
3. Ф. И. Березовская, Е. К. Варфоломеева. ЖФХ, 14, 936 (1940).
4. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949; К. И. Иванов, В. К. Савинова. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 250; К. И. Иванов, Е. Д. Виллянская. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 260.
5. А. Кузьминский, Л. Ангерт. ДАН СССР, 82, 747 (1952); А. С. Кузьминский. Усп. химии, 24, 842 (1955); ДАН СССР, 96, 1187 (1954).

6. S. Z. Cosgrove, W. A. Waters. J. Am. Chem. Soc., **71**, 3189 (1949); **73**, 388 (1951); K. Nozaki, P. D. Bartlett. J. Am. Chem. Soc. **68**, 1618 (1946) **69**, 2299 (1947).
  7. J. L. Bolland. Trans. Farad. Soc., **43**, 201 (1947); G. H. N. Chamberlain, A. D. Walsh. Le mécanisme de l'oxydation. Bruxelles, 1950, p. 155.
  8. G. Denison, P. Condit. Ind. Eng. Chem., **36**, 477 (1944); **37**, 1102 (1945).
  9. С. Гамбарян. Бер., **42**, 4010 (1909); С. Гамбарян, Л. Казарян. ЖОХ, **3**, 62 и 222 (1933).
  10. L. F. Fieser, A. E. Oxford. J. Am. Chem. Soc., **64**, 2060 (1942).
  11. L. F. Fieser, P. Plapp, W. H. Daudt. J. Am. Chem. Soc., **64**, 2052 (1942)
  12. M. Imoto, S. Choe. J. Polymer. Sci., **15**, 485 (1955).
  13. С. Р. Рафиков, В. С. Кудимова. ДАН СССР, **78**, 987 (1952); В. С. Кудимова. Канд. диссертация. Институт химии АН КазССР, Алма-Ата, 1953.
  14. Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 274 (1957).
  15. В. И. Сеткина, Д. И. Курсанов. ДАН СССР, **103**, 631 (1955).
-

---

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ РЕАКЦИЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ЭФИРОВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ПАРАФИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

*И. В. Березин, Л. Г. Березкина и Т. А. Носова*

*(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)*

Окисление природного и синтетического парафина кислородом воздуха является в настоящее время промышленным процессом получения насыщенных высших жирных кислот. Эти кислоты в ходе реакции претерпевают ряд превращений, из которых наиболее существенными являются их окисление и этерификация образующимися спиртами. С точки зрения рационального проведения технологического процесса изучение этих превращений представляет большой интерес. Однако до настоящего времени экспериментальные данные о поведении насыщенных высших жирных кислот в среде окисляющегося парафина чрезвычайно скудны и в основном получены на основании анализа конечных продуктов окисления углеводородов.

Для выяснения характера и скорости окисления, а также степени этерификации кислот непосредственно в процессе окисления наиболее перспективным является метод меченых атомов [1], так как он позволяет получить однозначные сведения о поведении той или иной кислоты в условиях сложной реакции, когда наряду с процессами дальнейших превращений кислот непрерывно идут процессы их образования. В качестве объектов изучения были выбраны две кислоты — *n*. декановая и *n*. стеариновая, как наиболее типичные представители целевой фракции жирных кислот ( $C_{10} - C_{20}$ ), получаемых окислением парафина. Эти кислоты, меченные радиоуглеродом  $C^{14}$  в карбоксиле, добавлялись в небольших количествах в окисляющийся парафин как в самом начале, так и по ходу реакции. Кинетика окисления кислот изучалась по скорости выделения активности в виде  $CO_2$ , который является, как оказалось, единственным радиоактивным продуктом, образующимся при окислении меченных в карбоксиле жирных кислот. Кроме того, исследовалось распределение активности в кислотах, эфирах и неомыляемых после прекращения реакции.

### МЕТОДИКА

*n*. декановая и *n*. стеариновая кислоты меченым изотопом  $C^{14}$  были синтезированы карбонизацией соответствующих броммагнийпроизводных радиоактивным  $CO_2$  в установке, описанной Т. И. Андриановой и Е. О. Андреевым [2]. Необходимый для синтеза *n*. декановой кислоты *n*. нонилбромид был получен из *n*. нонилового первичного спирта, тща-

тельно очищенного разгонкой на вакуумной ректификационной колонке эффективностью около 30 т. т. Ноцилбромид имел т. кип.  $88,4^\circ$  (4 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4540. По литературным данным, т. кип.  $88^\circ$  (4 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1,4533 [3]. Карбонизация была проведена при  $-20^\circ$ , по ее окончании реакционную смесь разложили 5 N раствором  $H_2SO_4$ . Выделение декановой кислоты проводили следующим образом: смесь после подкисления нейтрализовали 1 N раствором NaOH и многократно экстрагировали серным эфиром для удаления нейтральных примесей. Водный слой вновь подкисляли серной кислотой и декановую кислоту экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки соединяли, отмывали водой, сушили и разгоняли в вакууме. Таким образом, получено 1,72 г меченой в карбоксиле н. декановой кислоты удельной активности  $\sim 1$  мС/г, т. кип.  $148,5-149^\circ$  (11 мм рт. ст.), т. пл.  $31^\circ$ ; по литературным данным, т. кип.  $148-150^\circ$  (11 мм рт. ст.), т. пл.  $31,5^\circ$  [4]. Выход по  $C^{14}O_2$  составил 86,3%.

Потребный для синтеза стеариановой кислоты гептадецилбромид был получен действием брома на серебряную соль стеариновой кислоты в четыреххлористом углероде [5]. Тщательное высушивание всех реактивов позволило повысить выход бромида по сравнению с указанным в методике в несколько раз. Гептадецилбромид имел т. кип.  $168-172^\circ$  (2 мм рт. ст.), т. пл.  $30^\circ$ ; по литературным данным, т. кип.  $140-145^\circ$  (0,4 мм рт. ст.), т. пл.  $26^\circ$  [5]. Получение гептадецилмагнийбромида проводилось путем очень медленного прибавления раствора бромида в эфире к магнию при непрерывной продувке колбы азотом, тщательно очищенным от кислорода, влаги и углекислого газа. Карбонизация велась при  $-50^\circ$ , концентрация реактива Гриньяра составляла 0,24 M, скорость вращения мешалки  $\sim 500$  об/мин.

Из испробованных нами способов выделения стеариновой кислоты наиболее удобным оказался следующий. Реакционную смесь после разложения серной кислотой несколько раз экстрагировали серным эфиром, соединенные вытяжки тщательно отмывали водой, упаривали досуха; остаток растворяли в спирте и оттитровывали 0,1 N спиртовым раствором KOH по фенолфталеину (выход кислоты равен 64%). После прибавления небольшого избытка KOH раствор разбавляли водой так, чтобы содержание в нем спирта составило 50%. Водно-спиртовой раствор кипятили с обратным холодильником 1,5 часа и по охлаждению экстрагировали 4-6 раз петролевым эфиром. Водно-спиртовой раствор упаривали до двукратного уменьшения объема и, не прекращая нагревания, выделяли стеариновую кислоту 5 N раствором  $H_2SO_4$ . По охлаждению стеариновую кислоту отфильтровывали, промывали водой и дважды перекристаллизовывали из спирта. Из 3 г гептадецилбромида и 1,842 г радиоактивного  $BaCO_3$  получено 1,2 г стеариновой кислоты с т. пл.  $69,8^\circ$ . Молекулярный вес кислоты, определенный в пробных синтезах с нерадиоактивным  $CO_2$ , равен 284,4; теоретически — 284,47. Удельная активность  $\sim 1,3$  мС/г.

Из петролейных вытяжек и водных маточников добавлением в качестве носителя неактивной стеариновой кислоты получено дополнительно 0,66 г чистой кислоты с удельной активностью 0,16 мС/г. Общий выход синтеза по  $CO_2$  составил 55%.

Для окисления был взят дрогобычский парафин (кислотное число 0, эфирное число 1,3; т. пл.  $54,4^\circ$ ). Реакция проводилась в алюминиевом реакторе, представляющем собой трубку с внутренним диаметром 25 мм и высотой 220 мм. Снизу трубка имела флянец, к которому прочно прикреплялась при помощи конусообразной крышки тонкая алюминиевая пластинка, служащая дном. В пластинке было просверлено около 200

отверстий диаметром 0,2 мм, через которые поступал воздух. На верхнюю часть реактора навинчивалась алюминиевая головка, имеющая штуцер для отвода газа, стеклянный карман для термопары и отверстие для отбора проб, завинчивающееся алюминиевой пробкой. Реактор обогревался печкой, подача воздуха регулировалась по реометру, контроль температуры осуществлялся при помощи термопары. Воздух, подающийся на окисление, тщательно очищался от  $\text{CO}_2$  и влаги, отходящие газы проходили через фильтр из стеклянной ваты, задерживающий туман парафина, затем через промывалку с водой, где улавливалось незначительное количество низших кислот, и, наконец, колбу с отмеренным количеством титрованного раствора гидроокиси бария, где устанавливалась углекислота.

На каждый опыт брали 15 г парафина, замешанного с  $\text{KMnO}_4$  как катализатором. Воспроизводимость опытов в значительной степени зависит от стандартизации операции замешивания катализатора. Для замешивания парафин расплавляли в стакане и при непрерывном интенсивном размешивании мешалкой при  $130^\circ$  из пипетки прибавляли к нему по каплям в течение 25—30 мин. 1 мл водного раствора  $\text{KMnO}_4$ , содержащего 37,5 мг соли. После прибавления смесь перемешивали при той же температуре еще 15 мин. и переливали в нагретый реактор, через который предварительно подавали ток воздуха. Скорость подачи воздуха в некоторых опытах была постоянной, в других опытах ее уменьшали по ходу реакции с тем, чтобы предупредить чрезмерное вспенивание и выброс смеси из реактора.

В течение опыта через определенные промежутки времени отбирали пробы для определения кислотного числа. Обратным титрованием раствора гидроокиси бария, через который проходил отработанный воздух, определялось количество выделяющегося  $\text{CO}_2$ , из осадка  $\text{BaCO}_3$  изготовляли образцы для определения радиоактивности и просчитывали их на торцовом счетчике [6]. Радиоактивные кислоты вносились как в начале, так и по ходу опыта в количестве, не превышающем 15 мг. Так как по окончании замешивания катализатора кислотное число парафина составляло 2—4 мг КОН на 1 г оксидата, то даже при внесении активных кислот в начале опыта их количество не превосходило 10% от содержания кислот в парафине.

По окончании окисления оксидат анализировали также на содержание эфиров [7] и проводили анализ на радиоактивность его составных частей. Для этого навеску оксидата сжигали по методу М. О. Коршун и В. А. Климовой [8],  $\text{CO}_2$  поглощали титрованным раствором гидроокиси бария, обратным титрованием определяли количество углекислого газа, а осадок  $\text{BaCO}_3$  просчитывали на торцовом счетчике. Общую активность ( $I_0$ ), содержащуюся в оксидате, рассчитывали по формуле  $I_0 = a \cdot M \cdot 197,4 \cdot a/m$ , где  $M$  — вес всего оксидата с поправкой на отборы,  $m$  — навеска оксидата,  $a$  — число миллимолей  $\text{CO}_2$ , образовавшегося при сжигании навески,  $a$  — удельная активность  $\text{BaCO}_3$  в имп/мин·мг. Затем в другой навеске оксидата оттитровывали калиевой щелочью свободные кислоты, а эфиры вместе с неомыляемыми тщательно экстрагировали петролейным эфиром. Освобожденный от свободных кислот оксидат сжигали и определяли его общую активность ( $I_{\text{эф}}$ ), как указано выше. Общую активность, содержащуюся в кислотах, определяли по разности.

В некоторых опытах неомыляемые были полностью отделены как от свободных, так и связанных кислот; при этом оказалось, что независимо от глубины окисления парафина неомыляемые не содержат радиоактивных продуктов. Принимая во внимание этот факт, можно считать, что

активность, содержащаяся в оксидате, освобожденном от кислот ( $I_{эф}$ ), целиком принадлежит эфирам. Следует отметить, что определение активности как свободных кислот, так и эфиров путем выделения кислот в чистом виде (в случае эфиров после омыления) не дало удовлетворительного результата, так как при малых количествах оксидата провести количественно такое выделение трудно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Стеариновая кислота. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления кислот и выделения  $CO_2$  в опытах, проведенных при различных температурах, но при одинаковой скорости подачи воздуха (12 л/час). Видно, что влияние температуры на скорости накопления кислот сказывается слабее, чем на скорости выделения  $CO_2$ .

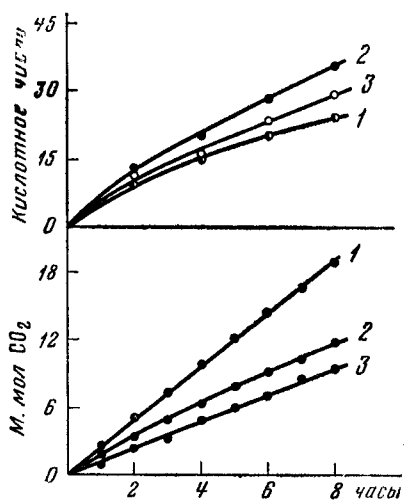


Рис. 1. Кинетические кривые накопления кислот и выделения  $CO_2$  при скорости воздуха 12 л/час  
1 — 150°; 2 — 130°; 3 — 110°

В табл. 1 приведен состав оксидатов, распределение в них активности после 8 час. окисления и подведен для отдельных опытов баланс по активным продуктам. На рис. 2 приведены кривые активности выделившегося  $CO_2$  в процентах от активности, введенной в виде стеариновой кислоты. Поскольку углеродный атом карбоксильной группы количественно отщепляется в виде  $CO_2$ , то приведенные кривые описывают кинетику процесса окислительного декарбоксилирования стеариновой кислоты при окислении парафина.

Другая серия опытов проведена при скорости подачи воздуха 18 л/час. Так как, однако, в этом случае при 130° после 3 час. окисления происходит сильное вспенивание реакционной смеси и выброс ее из реактора, то приходилось скорость воздуха уменьшать через 2 часа до 12 л/час и через последующие 4 часа — до 9 л/час. В этой серии опытов проведено окисление при смешанном температурном режиме, примерно соответствующем

Таблица 1

Состав оксидатов при окислении стеариновой кислоты

Температура, °С	Время введения добавки от начала реакции, часы	Кислотное число оксидата	Эфирное число оксидата	Образование $CO_2$ , мм.моли	Распределение активности в продуктах, %			Баланс по активности, %
					$CO_2$	кислоты	эфиры	
110	—	24,3	31,3	9,5	3,1	—	11,2	—
130	—	34,6	93,0	12,7	11,6	59,9	19,5	90,3
130	5	36,2	94,2	13,3	3,3	—	10,1	—
150	—	28,6	98,2	19,0	15,4	53,1	25,7	94,2



обычно принятому в технологии производства жирных кислот. При этом в течение первых 40 мин. окисление вели при 130°, затем в течение 20 мин. температуру снижали до 110° и при таком режиме вели окисление до конца опыта (130—110°). Добавку меченой стеариновой кислоты производили через 1 час после начала опыта. Кривые накопления кислот и выделения CO<sub>2</sub> показаны на рис. 3. Данные анализов конечного оксидата и распределение в нем активности приведены в табл. 2.

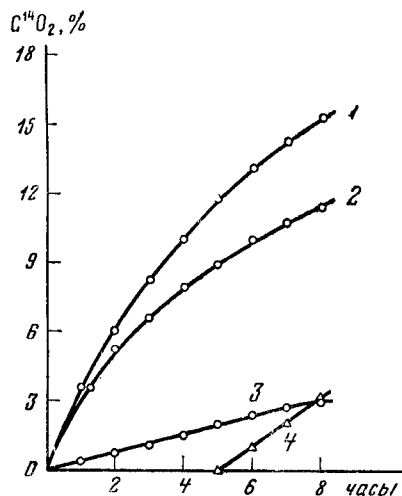


Рис. 2. Кривые активности выделяющегося CO<sub>2</sub> в процентном отношении к активности, введенной в реакцию в виде стеариновой кислоты (скорость воздуха 12 л/час)  
1 — 150°; 2 — 130°; 3 — 110°; 4 — 130° (добавка стеариновой кислоты через 5 час. после начала реакции)

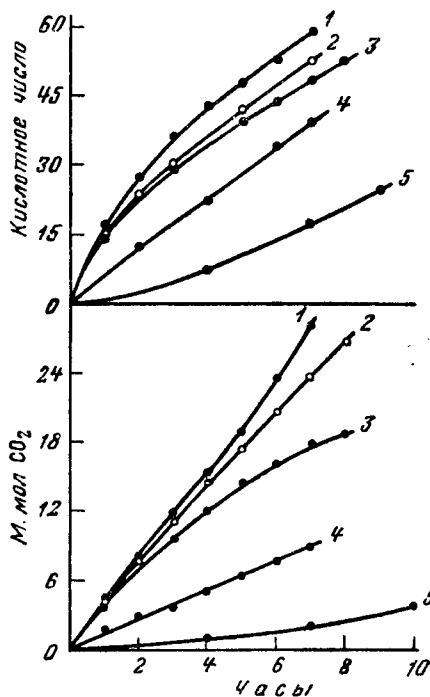


Рис. 3. Кинетические кривые накопления кислот и выделения CO<sub>2</sub> при различных режимах (температура, скорость воздуха)  
1 — 130°, 18, 12, 9 л/час; 2 — 150°, 18 л/час; 3 — 2 час. — 130°, затем 110°, 18 л/час; 4 — 110°, 18 л/час; 5 — 130°, 18 л/час без катализатора

Таблица 2

Конечный состав оксидата при окислении стеариновой кислоты

Температура, °С	Время окисления, часы	Время введения добавки от начала реакции, часы	Кислотное число оксидата	Эфирное число оксидата	Образованное CO <sub>2</sub> , мм.мол	Распределение активности в продуктах, %			Баланс по активности, %
						CO <sub>2</sub>	кислоты	эфиры	
110	7	—	38,9	50,8	8,9	5	—	16,1	—
130	8	—	63,0	51,3	18	10,6	57,8	27,3	95,7
150	7	—	52,2	84,5	28	20,9	38,1	35	94
130—110	8	2 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	52	—	26	4,7	—	—	—
130 без катализатора	10	4	24,5	22	3,7	5,9	—	20,4	—

На рис. 4 показаны кривые активности выделившегося  $\text{CO}_2$  в процентном отношении к активности введенной стеариновой кислоты.

п. Декановая кислота. Опыты с добавкой меченой декановой кислоты проводились при тех же режимах температуры и подачи воздуха, как и предыдущие. На рис. 5 показаны кривые активности  $\text{CO}_2$

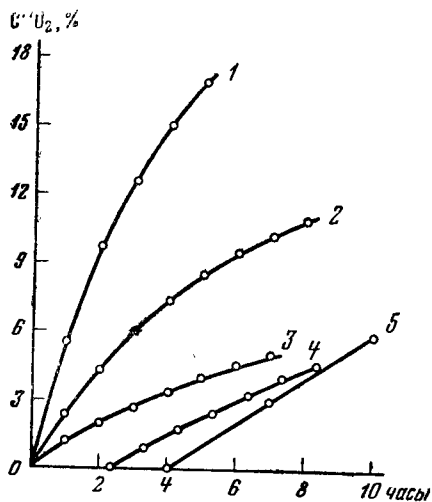


Рис. 4. Кривые активности выделяющегося  $\text{CO}_2$  в процентном отношении к активности, введенной в реакцию в виде стеариновой кислоты (скорость воздуха всюду 18 л/час, при 130° — 18, 12, 9 л/час) при разных температурах

1 — 150°; 2 — 130°; 3 — 110°; 4 — 2 час. 130°, ватем 110° (добавка стеариновой кислоты через 2 час. 20 мин.); 5 — 130° без катализатора (добавка стеариновой кислоты через 4 часа)

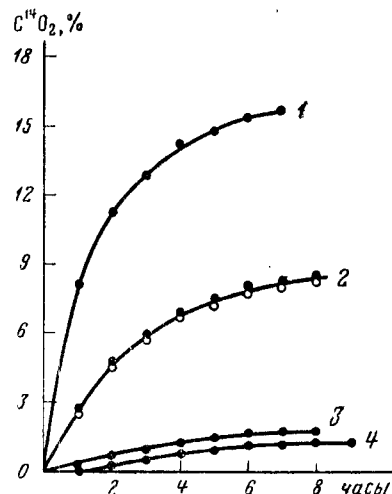


Рис. 5. Кривые активности выделяющегося  $\text{CO}_2$  в процентном отношении к активности, введенной в реакцию в виде декановой кислоты (скорость воздуха всюду 18 л/час, при 130° — 18, 12, 9 л/час)

1 — 150°; 2 — 130°; 3 — 110°; 4 — 1 час 130°, затем 110° (добавка декановой кислоты через 1 час)

в отношении к введенной активности. В табл. 3 приведены данные о распределении активности в оксидате и  $\text{CO}_2$  и подведен баланс.

Таблица 3

Состав оксидата при окислении н. декановой кислоты

Температура, °С	Время окисления, часы	Время введения добавки, часы	Кислотное число оксидата	Эфирное число оксидата	Распределение активности в продуктах, %			Баланс по активности, %
					$\text{CO}_2$	кислоты	эфиры	
110	8	—	45,4	62,7	3,5	81,9	3,8	89,2
130	8	—	62,8	54,2	8,4	73,8	3,2	85,4
150	7	—	54,2	84,6	14,9	67,8	3,4	86,1
130—110	9	1	55,4	66,3	2,5	86,5	1,0	90

Добавки меченых эфиров кислот. Наряду с кислотами окислению могут подвергаться также и их эфиры, которые образуются в реакции окисления парафина. С тем чтобы получить некоторое представление о характере этого процесса, нами были приготовлены ме-

ченные эфиры кислот, которые таким же образом, как и кислоты, были добавлены к окисляющемуся парафину на определенной стадии реакции.

Синтез меченых эфиров кислот был проведен следующим образом. В толстостенную пробирку помещалась смесь 2 г оксидата, освобожденного от свободных кислот, имеющего эфирное число 84,5, и 50 мг радиоактивной стеариновой кислоты. Из пробирки откачивали воздух до 0,1 мм рт. ст., запаивали и нагревали до 130° в течение 2 суток. По окончании нагревания содержимое растворяли в горячем спирте и обычным способом отделяли неомыляемые эфиры от свободных кислот. Как показал радиохимический анализ, за счет обмена в состав эфиров перешло около 25% радиоактивной стеариновой кислоты. Полученная смесь радиоактивных эфиров и неомыляемых вводилась в количестве 0,7—0,8 части через 4 и 5 час. после начала окисления парафина (130°, воздух до 2-го часа — 18 л/час, затем 12 л/час).

Так же как и ранее, углекислый газ анализировали на содержание активности; кривые выделения активного CO<sub>2</sub> в отношении к введенной активности показаны на рис. 6.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные опытные данные показывают, что стеариновая и н. декановая кислоты в среде окисляющегося парафина претерпевают дальнейшее окисление с отщеплением карбоксила в виде углекислоты, которая и оказывается единственным радиоактивным продуктом, кроме оставшихся неокисленными или вошедшими в эфиры кислот. Как уже указывалось, неомыляемые не содержат радиоактивных продуктов.

Из рис. 2, 4 и 5 видно, что скорость окисления кислот довольно сильно возрастает при увеличении температуры и скорости подачи воздуха. Если окисление парафина протекает таким образом, что условия окисления промежуточных продуктов в основном остаются без изменения на всем протяжении реакции, то мы вправе ожидать, что скорость окисления введенных меченых кислот и, следовательно, выделения радиоактивного CO<sub>2</sub> должна подчиняться закону реакции первого порядка. Этого на самом деле не наблюдается. Более того, на определенной глубине реакции как в случае стеариновой, так и особенно в случае декановой кислот намечается предельный характер кривых выделения активного CO<sub>2</sub>. Если провести экстраполяцию этих кинетических кривых к предельной глубине выделения CO<sub>2</sub> (в опытах с н. декановой кислотой эту экстраполяцию провести нетрудно), то оказывается, что в этом случае большинство кинетических кривых удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, записанным, однако, в следующей форме:

$$A = A_{\infty}(1 - e^{-ht}),$$

где  $A$  — процент выделившейся в виде CO<sub>2</sub> активности,  $A_{\infty}$  — предельный процент выделения активности в виде CO<sub>2</sub> (предельная глубина окисления). Помимо экстраполяции, величина  $A_{\infty}$  может быть получена также расчетом, что в некоторых случаях дает более точное значение. На рис. 7 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых выделения радиоактивного CO<sub>2</sub> для случая стеариновой кислоты. Большинство точек хорошо укладывается на прямые линии, что указывает на возможность описания кинетических кривых приведенным выше уравнением. Величины констант и предельной глубины окисления приведены в табл. 4.

Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на значительное различие в условиях проведения окисления, величина константы скорости меняется в общем слабо. В случае декановой кислоты эта константа примерно в 2 раза больше, чем для стеариновой; предельная же глубина

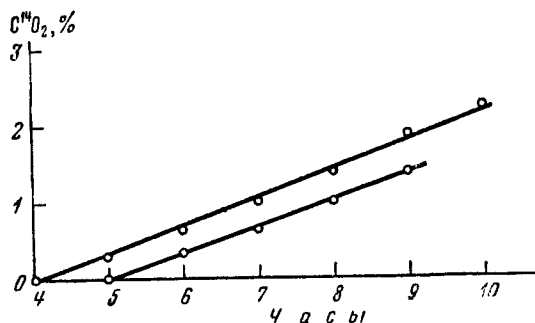


Рис. 6. Кривые активности  $\text{CO}_2$  в процентах от введенной при добавке активных эфиров через 4 и 5 час. после начала реакции

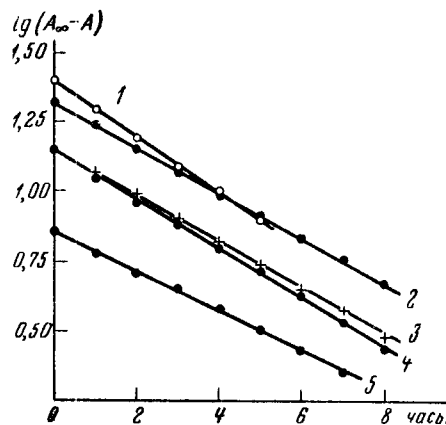


Рис. 7. Полулогарифмические анаморфозы кривых выделения радиоактивного  $\text{CO}_2$  при добавках стеариновой кислоты

1 —  $150^\circ$ , 18 л/час; 2 —  $150^\circ$ , 18 л/час;  
3 —  $130^\circ$ , 18, 12, 9 л/час; 4 —  $130^\circ$ , 12 л/час;  
5 —  $110^\circ$ , 18 л/час

окисления при одинаковых условиях, напротив, для стеариновой кислоты больше, чем для н. декановой.

Несколько более подробно следует рассмотреть вопрос о предельной глубине окисления кислот. Можно допустить, что в процессе реакции

Таблица 4

Величины предельной глубины окисления

Кислота	Температура, $^\circ\text{C}$	Режим подачи воздуха, л/час	$k$ , час $^{-1}$	Глубина окисления, %
Стеариновая	110	18	0,162	7,2
	130	18, 12, 9	0,188	14,0
	130	12	0,2	14,2
	150	18	0,229	25
	150	12	0,186	20,9
н. Декановая	130	18, 12, 9	0,396	8,8
	150	18	0,51	16,0

неокисляющаяся часть кислот образует соединения, которые в дальнейшем не подвергаются окислению. Однако, как видно из балансов активности, в конце реакции основная масса введенных меченых кислот остается в свободном состоянии, и единственным продуктом, о котором

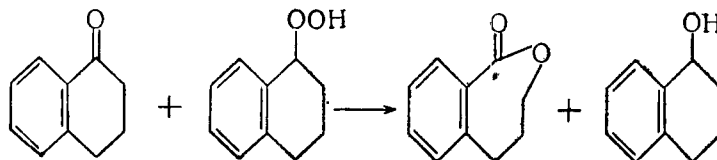
может идти речь, являются сложные эфиры. Но этих эфиров образуется в общем не так уж много, к тому же они так же подвергаются окислению с отщеплением  $\text{CO}_2$ , как и кислоты, хотя и с несколько меньшей скоростью. Все это вместе взятое показывает невозможность объяснения предельной глубины окисления такими предположениями. Наконец, одно из возможных объяснений может исходить из представления о наличии торможения, развивающегося по ходу реакции. Это торможение может осуществляться как всей суммой продуктов реакции, так и каким-либо ингибитором, который накапливается в ходе процесса. Некоторые авторы отмечали наличие такого торможения [9, 10] по ходу реакции окисления углеводов, поэтому для нашего случая эта возможность также не исключена.

Широкая распространенность кинетического закона первого порядка, записанного в приведенной выше форме для образования продуктов сложных цепных реакций, была рассмотрена в ряде работ Н. М. Эмануэля и сотрудников [11]. В некоторых случаях это может быть объяснено с точки зрения последовательных, разделяющихся во времени, макроскопических стадий.

Однако без дополнительных экспериментальных данных мы не можем безоговорочно пользоваться в данном случае такой интерпретацией опытных фактов.

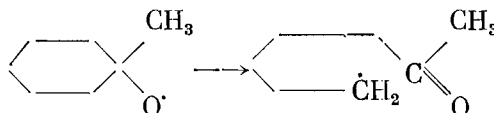
В теории жидкофазного окисления углеводов до настоящего времени не решен окончательно вопрос о путях образования сложных эфиров. В основном мнения сводятся к тому, что сложные эфиры образуются путем прямой этерификации кислот спиртами, образующимися в процессе окисления [10]. Наши данные позволяют рассмотреть этот вопрос несколько подробнее. Как видно из табл. 3, *n*-декановая кислота вовлекается в реакцию этерификации лишь в очень незначительной степени (3—4%). Стеариновая кислота этерифицируется сильнее, в среднем на 15—20%, и в одном из случаев — на 35% (табл. 1 и 2). Кислоты, образующиеся при окислении, имеют средний молекулярный вес, соответствующий кислоте  $\text{C}_{19}$  —  $\text{C}_{20}$ . Таким образом, мы можем с известной долей приближения рассматривать стеариновую кислоту как типичный представитель всех образующихся при окислении кислот. Рассмотрим один из опытов окисления, проведенный при  $130^\circ$  и подаче воздуха со скоростью 12 л/час. В этом опыте стеариновая кислота, присутствующая в реакции с самого начала, этерифицируется в течение 8 час на 19,5%, а добавленная через 5 час. после начала окисления — на 10,1%. Исходя из этого, мы можем оценить зависимость степени прямой этерификации кислоты от времени ее пребывания в реакционной зоне и, зная кинетику накопления кислот, рассчитать количество кислот, подвергшихся этерификации в течение всей реакции. Оказывается, что количество эфиров, образовавшихся за счет прямой этерификации кислот, составляет лишь около 5 единиц эфирного числа, в то время как эфирное число окисленной смеси в этом опыте равно 93. Это расхождение показывает, что в процессе окисления, помимо образования эфиров путем прямой этерификации, существует также и другой вариант, который может быть назван не кислотным путем образования эфиров. Как видно из приведенного примера, а также и из рассмотрения остальных опытов, кислотный путь не является главным для образования эфиров. Таким образом, при окислении парафина наблюдаются существенные отличия образования эфиров от механизма жидкофазного окисления циклогексана, когда сложные эфиры почти полностью образуются при этерификации адипиновой кислоты циклогексанолом [7].

Относительно механизма образования эфиров по некислотному пути в настоящее время мы можем высказать лишь более или менее вероятные предположения. В одной из работ по жидкофазному окислению тетралина [12] авторы приводят следующий механизм замыкания кольца в тетралоне:

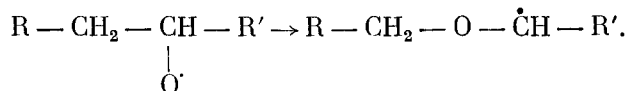


Такого рода механизм они предлагают на основании аналогии с действием перекислот на кетоны. Поскольку при окислении парафина перекиси и перкислоты могут играть некоторую роль как промежуточные продукты, эта схема не исключена и для нашего случая.

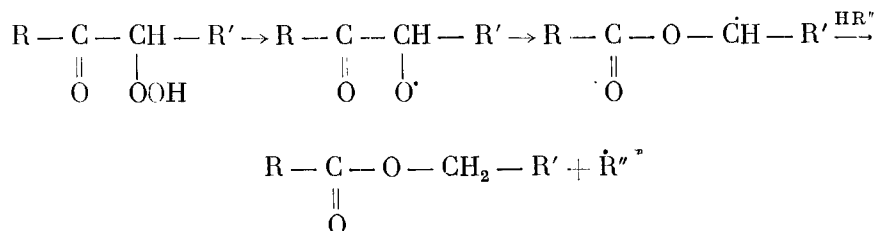
Другое объяснение может быть дано на основании представления об изомеризации свободных радикалов. В настоящее время возможность этой изомеризации показана на значительном числе примеров [13]. Например, при разложении гидроперекиси метилциклогексана под действием сульфата двухвалентного железа образующийся свободный спиртовый радикал претерпевает изомеризацию следующего рода:



Не исключена возможность, что в определенных условиях свободная валентность кислорода может реагировать таким образом, что атом кислорода рода внедряется по связи C—C:



Поскольку окисление кетонов протекает через образование  $\alpha$ -гидроперекисей, то в этом случае в результате такого рода изомеризации должна образоваться молекула эфира:



Предположения, высказанные относительно механизма образования эфира, являются в высшей степени гипотетическими и, естественно, нуждаются в дальнейшей экспериментальной проверке. Как было показано в одной из предыдущих работ [6], при окислении циклогексана в жидкой фазе основная масса углекислого газа образуется в результате окисли-

тельного декарбоксилирования адипиновой кислоты. Логично было предположить, что и в случае ациклических высокомолекулярных парафинов мы имеем такую же картину окисления.

На основании имеющихся экспериментальных данных нетрудно провести проверку этого положения. Действительно, как уже указывалось, можно считать, что поведение в реакции стеариновой кислоты приближенно отображает поведение всех остальных кислот. Зная скорость окисления стеариновой кислоты, мы можем рассчитать количество  $\text{CO}_2$ , выделившееся по реакции окислительного декарбоксилирования всех кислот, и сравнить величину с действительно получающейся в опыте. Для этого рассмотрим окисление, проведенное при  $130^\circ$  и скорости подачи воздуха 12 л/час. Для расчета используем формулу

$$[\text{CO}_2] = \frac{m}{100} \sum_0^t c_{\text{ср}} \cdot z \cdot \Delta t,$$

где  $c_{\text{ср}}$  — средняя концентрация всех кислот в ммольях/мл на отрезке времени  $t_{i+1} - t_i = \Delta t$ ;  $z$  — процент стеариновой кислоты, подвергавшейся окислительному декарбоксилированию за тот же промежуток времени;  $m$  — величина загрузки парафина в реактор. При  $\Delta t = 1$  час за 8 час. окисления путем окислительного декарбоксилирования кислот образовалось 0,5 ммоль  $\text{CO}_2$ , в то время как общее количество выделенного  $\text{CO}_2$  составляет за этот период 12,7 ммоль. Таким образом, количество  $\text{CO}_2$ , выделенного за счет окислительного декарбоксилирования кислот, составляет лишь незначительную долю от общего газовыделения. Примерно такую же часть составляет выделение  $\text{CO}_2$  за счет окислительного декарбоксилирования сложных эфиров.

#### ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез *n*-декановой и стеариновой кислот, меченных в карбоксиле радиоактивным изотопом углерода  $\text{C}^{14}$ .
2. Методом радиоактивных индикаторных добавок показано, что в процессе каталитического жидкофазного окисления кислородом воздуха природного парафина *n*-декановая и стеариновая кислоты претерпевают реакцию окислительного декарбоксилирования и этерификации. Сложные эфиры, образующиеся при окислении, также претерпевают реакцию окислительного декарбоксилирования.
3. Процесс окислительного декарбоксилирования кислот протекает на ограниченную глубину, определяющуюся главным образом природой кислоты и температурой реакции. Кинетика этого процесса подчиняется закону реакции первого порядка с учетом предельной глубины превращения.
4. Показано, что основная масса сложных эфиров образуется при окислении парафина не за счет прямой этерификации кислот спиртами, получающимися при окислении. Высказано предположение, что эти эфиры образуются путем распада и свободно-радикальной перегруппировки  $\alpha$ -гидроперексидов кетонов.
5. Показано, что за счет окислительного декарбоксилирования жирных кислот образуется лишь незначительная доля углекислого газа, выделяющегося в процессе окисления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман. ЖФХ, 28, 1235 (1954).
2. Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев. ДАН СССР, 86, 533 (1952).
3. С. С. Томесо, R. Adams J. Am. Chem. Soc., 49, 530 (1927).
4. Хельброн и др. Словарь органических соединений. М., ИЛ, 1949.
5. W. Voskeshüller, F. W. Hoffmann, Ann., 512, 186 (1935).
6. И. В. Березин, Л. С. Вартамян, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 31, № 2, 340 (1957).
7. Р. Шрайнер. Фьюссон. Систематический качественный анализ органических соединений. М., ИЛ, 1950.
8. М. О. Коршун, И. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. М.—Л., Госхимиздат, 1949.
9. А. Н. Башкиров, Я. Б. Чертков. Сб. Проблемы окисления углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 104.
10. В. К. Цисковский. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 292.
11. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Сб. Проблемы окисления углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 60.
12. A. Robertson, W. Waters. Chem. Soc., 1948, 1574.
13. E. G. E. Hawkins. J. Chem. Soc., 1950, 2801, 1955, 3463; E. G. E. Hawkins. D. P. Joung. J. Chem. Soc., 1950, 2804; N. Brown, M. J. Hartig, M. J. Roedel, A. W. Anderson, C. E. Schweitzer. J. Am. Chem. Soc., 77, 1757 (1955); N. Brown, A. W. Anderson, C. E. Schweitzer. J. Am. Chem. Soc., 77, 1760 (1955).



---

**МЕХАНИЗМ ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ  
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 2,7-ДИМЕТИЛОКТАНА  
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ**

*В. И. Шляпников и Н. М. Эмануэль*  
(Институт химической физики АН СССР)

Окисление углеводородов молекулярным кислородом протекает по цепному механизму с вырожденными разветвлениями [1]. В процессе окисления обычно образуется несколько продуктов, каждый из которых в той или иной мере вступает в дальнейшие реакции. Сложность самого процесса и протекание вторичных реакций чрезвычайно затрудняют расшифровку механизма окисления углеводородов.

В исследованиях процесса окисления углеводородов важное значение имеют фотохимические методы. При фотохимическом иницировании можно провести реакцию в мягких условиях, в которых исключается возможность вторичных реакций, легко можно варьировать скорость иницирования, можно найти среднюю длину цепи и установить механизм гибели активных центров. Следует также подчеркнуть, что все константы скоростей элементарных актов жидкофазного окисления углеводородов, полученные до настоящего времени, измерены в работах, в которых применялись фотохимические методы иницирования и исследования реакции.

Имея в виду применение фотохимических методов для иницирования окисления углеводородов и для изучения механизма этих реакций, мы провели работу по фотоиницированию реакции окисления 2,7-диметилоктана молекулярным кислородом. В качестве фотоинициаторов были выбраны соли металлов переменной валентности — стеараты трехвалентного железа и двухвалентной меди — катализаторы темновой реакции окисления. Задача настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить механизм сенсibiliзирующего действия этих солей.

По аналогии с реакциями фотолиза галоидных солей в паровой фазе [2] и с реакциями фотолиза комплексных ионов [3, 4] мы полагали, что фотолиз молекул стеаратов будет протекать с переносом электрона от кислотного остатка к металлу. В результате такой реакции должны образовываться соответственно  $\text{Cu}^{1+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , а также свободные радикалы  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2\cdot$ . Радикалы такого типа получали, например, Фаркас и Уонсбро-Джонс при фотолизе водных растворов солей уксусной, пропионовой и масляной кислот [5], Г. А. Разуваев — путем термического распада перекиси ацетилбензоила [6].

В этих работах было показано, что основной реакцией радикалов  $\text{RCO}_2\cdot$  (когда R — алифатический радикал) является их распад на углеводородный радикал R и  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, можно было предполагать, что фотолиз стеаратов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  приведет к образованию  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$  и углеводородных радикалов  $^{\cdot}\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ .

2,7-Диметилоктан получался по реакции Вюрца из бромистого изоамила. Синтезированный углеводород нагревался 6 час. с 10%-ным спиртовым раствором  $\text{NaOH}$  для омыления непрореагировавшего бромистого изоамила, промывался водой и встряхивался в делительной воронке с 15%-ным олеумом. Затем 2,7-диметилоктан освобождался от перекисей

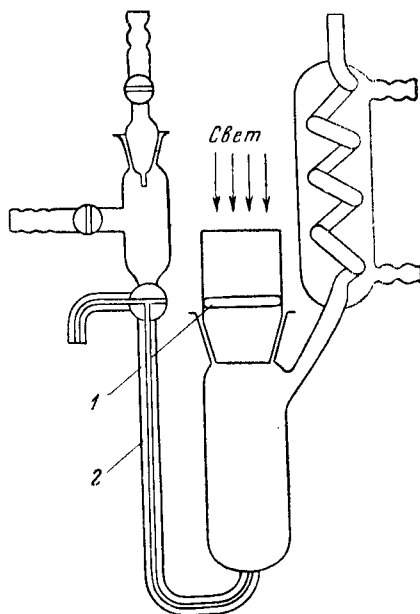


Рис. 1. Окислительная ячейка для фотохимических опытов

путем встряхивания с *m*-бисульфитом натрия, многократно промывался водой, сушился над хлористым кальцием и перегонялся в стеклянной установке при 15 мм рт. ст. Чистота полученного углеводорода контролировалась спектрофотометрически по поглощению в ультрафиолетовой части спектра. Стеараты  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  готовились сливанием растворов стеарата натрия ч. д. а. с раствором соли соответствующего металла марки х. ч. Осадки стеаратов промывались на фильтре водой и сушились до постоянного веса в вакууме при  $70^\circ$ .

Темновая реакция проводилась при продувании кислорода через слой изодекана, находившийся в окислительной ячейке. Фотохимическая реакция проводилась в окислительной ячейке, устройство которой схематически показано на рис. 1. В качестве источника света использовалась лампа СВДШ-250. Свет от лампы отражался от алюминированного зеркала и попадал в ячейку, находящуюся в термостате, через кварцевое окошко 1, впаянное в верхнюю часть шлифа. Из сосудов при проведении реакции периодически отбирались пробы через отросток 2 для наблюдения за кинетикой образования кислот.

Кинетические кривые, полученные в темновых и фотохимических опытах с катализаторами  $\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$  и  $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$  при  $123^\circ$ , приведены на рис. 2 и 3. Из рисунков видно, что в фотохимической реакции образование кислот происходит скорее, чем в темновой.

Для выяснения механизма фотохимического инициирования процесса окисления проводился фотолиз стеарата  $\text{Fe}^{3+}$ , растворенного в 2,7-диметилоктане, в атмосфере азота. В опытах после 4–5-часового освещения из окислительной ячейки отбиралось 5–6 мл пробы, в которой проводилась качественная реакция на  $\text{Fe}^{2+}$ . Проба отбиралась в пробирку, через которую продувался азот. В пробирку вводилось 0,5 мл 5 N раствора  $\text{HCl}$  и смесь нагревалась до  $100^\circ$  при непрерывном барботировании азота. В результате значительная часть соли переходила в солянокислый раствор. Затем смесь охлаждалась до комнатной температуры в атмосфере азота, слой изодекана отделялся, а к солянокислой вытяжке после нейтрализации кислоты добавлялся кристаллик  $\alpha, \alpha$ -дипиридила. В опытах с освещением в атмосфере азота при анализе получалась отчетливая реак-

ция на  $Fe^{2+}$ . В контрольных опытах, в которых раствор стеарата железа в углеводороде нагревался 4—5 час. в темноте в атмосфере азота, двухвалентное железо не обнаруживалось. Таким образом, в результате поглощения света происходит изменение валентного состояния железа:  $Fe^{3+}$  переходит в  $Fe^{2+}$ .

Как уже отмечалось во введении, мы полагали, что при фотолизе  $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$  наряду с  $Fe^{2+}$  образуется радикал  $\cdot C_{18}H_{35}O_2$ . Если это так, то

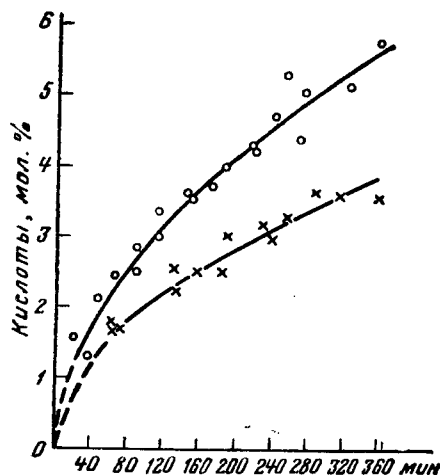


Рис. 2. Кинетические кривые образования кислот в темновых (x) и фотохимических (o) опытах. Катализатор  $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$ ,  $123^\circ$

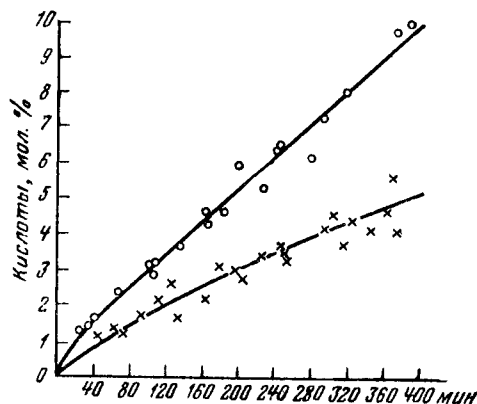


Рис. 3. Кинетические кривые образования кислот в темновых (x) и фотохимических (o) опытах. Катализатор  $Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$ ,  $123^\circ$

должно наблюдаться выделение  $CO_2$  при освещении раствора  $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$  в атмосфере азота. При проведении анализа на  $CO_2$  мы тщательно очистили от этого газа исходный азот и продували азот через окислительную ячейку при  $123^\circ$ . После ячейки газ попадал в ловушку, охлаждавшуюся до  $-60^\circ$ , а затем в поглотитель со щелочью. Опыты показали, что при фотолизе  $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$  в атмосфере азота действительно происходит выделение  $CO_2$ . Газовыделение оказалось весьма малым: углекислота, выделившаяся за 2 часа, была оттитрована 0,5 мл 0,1 N раствора  $NaOH$ .

В соответствующих темновых контрольных опытах, в которых азот продувался через раствор  $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$  в 2,7-диметилоктане при той же температуре, выделение  $CO_2$  не происходило.

Таким образом, каталитический эффект, производимый освещением, связан с фотолизом соли металла переменной валентности на восстановленный катион и радикал  $\cdot C_{18}H_{35}O_2$ , распадающийся на углеводородный радикал  $\cdot C_{17}H_{35}$  и  $CO_2$ . Фотохимическое ускорение реакции объясняется, по-видимому, как реакциями углеводородного радикала  $\cdot C_{17}H_{35}$ , так и реакцией соли  $Fe^{2+}$  с перекисями, образующимися в ходе процесса окисления.

По количеству углекислоты, выделившейся за время освещения, и по разности между количествами кислот, образующимися за то же время при фотохимическом и темновом окислении, была сделана оценка средней длины цепи  $\gamma$  реакции окисления изодекана. Оказалось, что  $\gamma = 300$ .

Эта оценка, несомненно, является завышенной, так как возможно иницирование окисления также за счет реакций соли двухвалентного железа и радикала  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ , а реакции этих частиц не учитывались при подсчете длины цепи.

#### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что фотолиз стеаратов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , проводимый в 2,7-диметил октане при повышенной температуре ( $123^\circ$ ) в присутствии молекулярного кислорода, ускоряет процесс окисления.

2. В результате фотолиза соли  $\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$  образуется соль  $\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$  и свободный радикал  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ , который обнаруживается по выделению  $\text{CO}_2$ .

3. Каталитический эффект, производимый реакцией фотолиза, объяснен реакциями радикала  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ , образующегося при распаде радикала  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$ , и реакциями соли двухвалентного железа с перекисными соединениями.

4. Проведена оценка эффективной длины цепи процесса окисления  $\nu \leq 300$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

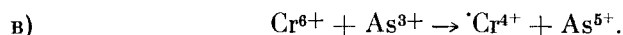
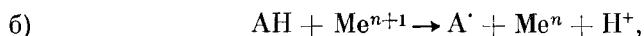
1. Н. Н. Семенов. Ценные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
2. А. И. Теренин. Фотохимия паров солей. М.—Л., ГТТИ, 1934.
3. Б. Я. Данин. Усп. химии, 15, 539 (1946).
4. A. J. Allmand, W. W. Webb. J. Chem. Soc., 1929, 1518.
5. L. Farkas, O. Wansbrough-Jones. Z. phys. Chem., B18, 124 (1932).
6. Г. А. Рагуваев. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 790.

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ  
ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ  
В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ И МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ**

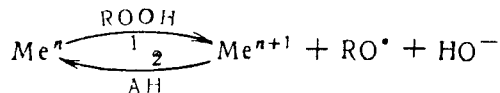
*Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и В. Н. Рейх*

*(Институт высокомолекулярных соединений АН СССР,  
Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука)*

Окислительно-восстановительные системы нашли в настоящее время значительное применение для инициирования полимеризационных процессов при низких температурах. Многие сложные реакции окислительно-восстановительного характера протекают через ряд бимолекулярных стадий, в которых наряду с конечными продуктами окисления образуются промежуточные неустойчивые соединения — свободные радикалы. По механизму действия все известные до сих пор системы можно разбить на несколько основных типов. К первому типу можно отнести системы, характеризующиеся тем, что бимолекулярная реакция между окислителем и восстановителем приводит к образованию одного свободного радикала, например:



Реакции типа (1a) протекают при очень низких температурах как в водных, так и в углеводородных средах. Эти реакции особенно хорошо используются в обратимых системах, смысл действия которых передается следующей схемой:

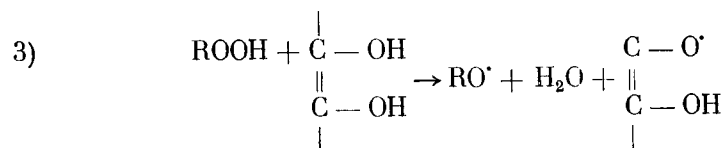


Отличительной особенностью обратимых систем рассматриваемого типа является возможность проведения процесса очень малыми количествами солей металла. Эффективность систем обычно сильно зависит от природы восстановителя (AH), так как стадия (2) определяет общую кинетику процесса. Нами было показано, что в случае применения диенолов обратимая система эффективна для инициирования полимеризации до  $-50^\circ$  [1]. Системы типа (1б) будут рассмотрены ниже (см. стр. 120). Система типа (1в) была изучена Кольтгофом с сотрудниками [2].

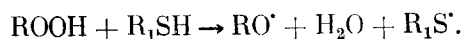
Ко второму типу можно отнести системы, в которых бимолекулярные реакции между окислителем и восстановителем приводят к образованию двух свободных радикалов



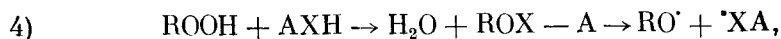
Эта реакция энергетически более выгодна, чем термический распад перекисей по связи O—O, так как она сопровождается образованием продуктов окисления экзотермического характера. Как правило, этот процесс реализуется при более высоких температурах, чем реакции в системах первого типа. Благоприятствующим фактором является образование стабильного радикала A<sup>·</sup>, например при реакции гидроперекиси с диенолами или меркаптанами.



или

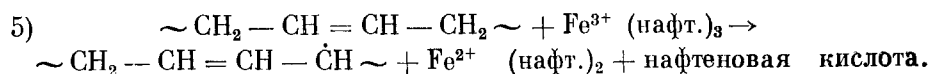


К третьей группе следует отнести системы, в которых инициирование непосредственно не связано с окислительно-восстановительным актом, а является результатом образования нового, менее устойчивого соединения, диссоциирующего на свободные радикалы при более низкой температуре, чем исходная гидроперекись, например:



где X — азот или сера. Сюда нужно отнести распад диазоаминосоединений в водных средах в присутствии активаторов [3] и, по-видимому к этому типу реакций относятся системы из гидроперекисей и полиаминов [4].

В последнее время на ряде примеров была показана возможность инициирования радикальных процессов (в частности полимеризации) под влиянием окислительно-восстановительных систем в углеводородных средах в отсутствие воды. Полимеризация инициируется: а) при 30—50° под влиянием обратимых систем (уравнение 2), где AH — бензоин [5] или диенол [6]; б) при 50—70° под влиянием систем, состоящих из гидроперекисей и солей металлов переменной валентности [6] и в) при 100° под влиянием систем, содержащих в качестве окислителя растворимые в углеводородах окисные соли железа или хрома, а в качестве восстановителя — непредельные углеводороды [7]. В этом случае реализуется следующий механизм:

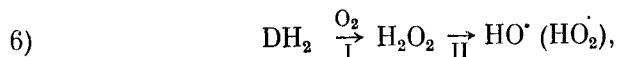


В связи с тем, что окислительные процессы имеют цепной характер и инициируются свободными радикалами, можно было ожидать, что окислительно-восстановительные системы могут найти широкое применение

для инициирования подобных процессов в углеводородных средах при низких температурах. Ранее нами было показано [8], что системы, состоящие из перекисей, органических восстановителей (в комбинации с нафтенатом железа или без него) в присутствии кислорода иницируют при низких температурах процесс окислительной деструкции полимеров. В отсутствие кислорода все эти системы приводят к развитию процессов структурирования полимеров за счет участия в реакции двойных связей полимерной цепи.

Однако наибольший теоретический и практический интерес представляют системы, в которых инициирование радикальных процессов осуществляется без участия перекисей, вносимых извне. Мы изучили механизм и эффективность действия ряда систем, иницирующих окислительные процессы за счет взаимодействия кислорода с восстановителями. Эффективность действия систем изучалась на примере ненасыщенных полимеров (каучуков), которые под влиянием свободных радикалов в присутствии кислорода претерпевают окислительный распад, что позволило применить вискозиметрические измерения для оценки кинетики процесса.

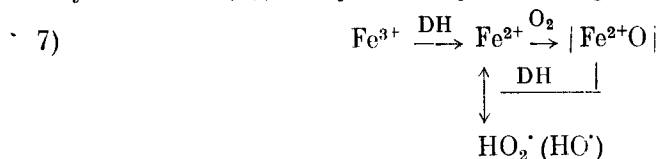
По механизму действия изученные нами системы можно разбить на два типа. К первому типу относятся необратимые системы, в которых окисление восстановителя протекает без участия солей металлов переменной валентности. Ко второму типу относятся обратимые системы, действующие только с участием солей металлов переменной валентности. Механизм действия систем первого типа может быть представлен схемой:



где  $\text{DH}_2$  — такие восстановители, как фенилгидразин, гидразобензол, некоторые диенолы и др. Реакция (6, I) ранее была экспериментально доказана для гидразобензола [9], для других соединений она была доказана нами.

В углеводородных растворах при  $20^\circ$  все эти соединения поглощают кислород с образованием перекиси водорода. Выход перекиси водорода при окислении фенилгидразина в этилбензольном растворе составлял 41% от теорет., при окислении гидразобензола — 22%, а при окислении диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты — только 3% от теорет. Малый выход перекиси водорода, особенно при окислении эфира диоксималеиновой кислоты, обусловлен, очевидно, разложением образующейся перекиси водорода при взаимодействии с восстановителем. Последняя реакция протекает, как нами установлено, с весьма высокой скоростью (рис. 1). Введение нафтената железа приводит к резкому уменьшению выхода перекиси водорода, вследствие ее разложения. Рис. 2 показывает эффективность действия указанных систем в процессе окислительной деструкции каучуков. Эффективность действия систем, естественно, сильно увеличивается при введении даже небольших количеств солей железа, растворимых в углеводородах (рис. 2, кривая 2), что обусловлено ускорением распада перекиси. Как следует из данных, приведенных на рис. 3, в углеводородных растворах в отсутствие солей железа перекись водорода устойчива при  $50^\circ$  (кривая 1). Введение даже незначительных количеств солей железа приводит к быстрому разложению перекиси (кривая 2). Радикальный характер распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  под влиянием солей железа в водных средах доказан Габером [10].

Наиболее распространенными и интересными в теоретическом и практическом отношении являются системы второго типа, которые, как нами было установлено, действуют следующим образом:



В качестве восстановителей (DH) в этих системах могут быть применены бензоин, полифенолы, диенолы и др. Окисление этих соединений кислородом протекает лишь в присутствии солей железа (рис. 4). Системы по-

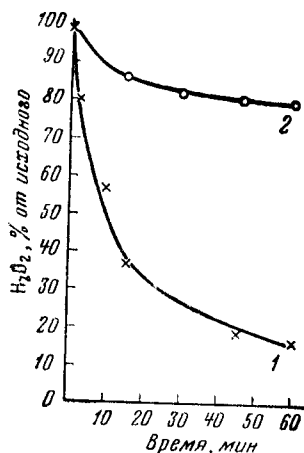


Рис. 1. Кинетика взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}_2$  и восстановителя при  $20^\circ$  в углеводородном растворе

1 —  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 100 мол. % эфира диокси-малеиновой кислоты; 2 —  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 100 мол. % гидразобензола

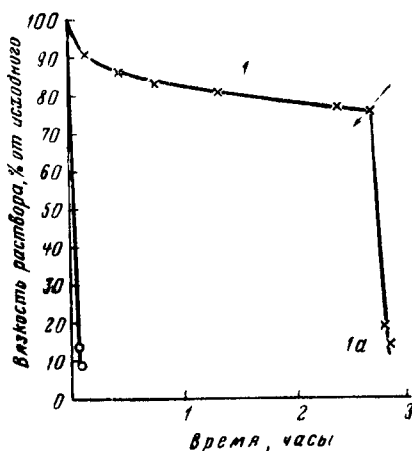
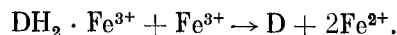


Рис. 2. Деструкция дивинилового каучука СКВ в растворе под влиянием фенилгидразина (ФГ) и ацетата железа при  $50^\circ$

1 — ФГ; 2 — ФГ + 10 мол. % ацетата  $\text{Fe}^{3+}$ ; ↓ — момент введения ацетата  $\text{Fe}^{3+}$ .

добного типа могут быть эффективно применены для окислительной деструкции каучука в растворе при тех температурах, при которых происходит восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$  (рис. 5).

При отсутствии ацетата железа не наблюдается ни поглощения кислорода, ни уменьшения вязкости раствора. Деструкция полимера протекает лишь при наличии всех компонентов системы. В этих системах, состоящих из восстановителя, растворимых в углеводородах солей окисного железа и кислорода, первым актом, несомненно, является реакция между восстановителем и  $\text{Fe}^{3+}$ , идущая, как это было нами показано ранее [6] на примерах бензоина и диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты, с достаточно большой скоростью при  $20$ – $50^\circ$ :



Второй стадией является стадия окисления ацетата закисного железа, протекающая в растворе этилбензола очень интенсивно уже при  $0^\circ$ . Скорость этой реакции определяется, по-видимому, лишь скоростью диффузии кислорода. В условиях непрерывного перемешивания при  $0^\circ$  уже через 3 мин. поглотилось 97% кислорода от теоретически возмож-



ного. В тех же условиях углеводородные растворы бензоина, ди-трет. бутилгидрохинона и др. восстановителей в отсутствие солей железа кислород практически не поглощают. Это обстоятельство однозначно показывает, что реакция окисления их кислородом протекает только с участием солей железа. Реакция восстановления окисного железа в закисное определяет общую скорость процесса окисления. Кинетика восстановления

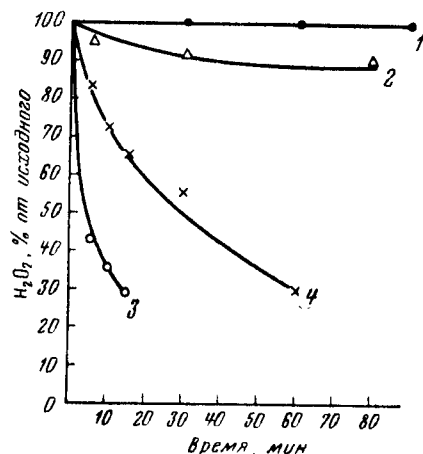
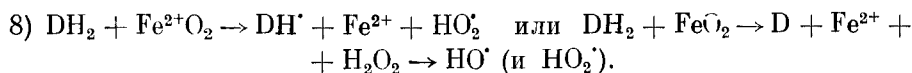


Рис. 3. Влияние нафтената  $Fe^{3+}$  на кинетику распада  $H_2O_2$  в углеводородном растворе

1 —  $50^\circ$  без нафтената  $Fe^{3+}$ ; 2 —  $50^\circ$  0,2 мол.% нафтената  $Fe^{3+}$ ; 3 —  $50^\circ$  1,0 мол.% нафтената  $Fe^{3+}$ ; 4 —  $20^\circ$  1,0 мол.% нафтената  $Fe^{3+}$

Окисление закисных солей железа, как полагают, протекает через промежуточную стадию перекисных форм железа  $FeO$  [11] или  $FeO_2$  [12], имеющих более высокий окислительный потенциал, чем трехвалентное железо. Эти промежуточные соединения должны реагировать с восстановителями с большей скоростью, чем окисные соли ( $Fe^{3+}$ ), с возникновением свободных радикалов



В этих реакциях возникают те же свободные радикалы, какие образуются при распаде перекиси водорода под влиянием солей железа. Образование перекиси водорода в этом случае может являться вторичным процессом, протекающим в результате реакции радикала  $\text{HO}_2^\cdot$  с восстановителем.

Изученные окислительно-восстановительные системы могут быть применены для иницирования окисления индивидуальных соединений. Принципиальная возможность этого иллюстрируется на примере окисления  $\alpha$ -метилстирола. Процесс проводился при  $50^\circ$  и характеризовался скоростью поглощения кислорода. В присутствии бензоина и нафтената окисного железа, взятых соответственно в количестве 0,2 и 0,05 к вес. %  $\alpha$ -метилстирола, через 2 часа 20 мин. количество поглощенного кислорода составило 2000% от теорет. (считая на количество введенного бензоина), т. е. длина кинетической цепи составляла не менее 20 (рис. 7). В отсутствие одного из компонентов системы (восстановителя или солей железа) окисление  $\alpha$ -метилстирола в этих условиях (при  $50^\circ$ ) практически не про-

нафтената окисного железа бензоином в растворе этилбензола при  $40^\circ$  (соотношение — 2 моля нафтената железа на 1 моль бензоина) полностью совпадает с кинетикой поглощения кислорода раствором, содержащим те же количества реагирующих веществ (рис. 6).

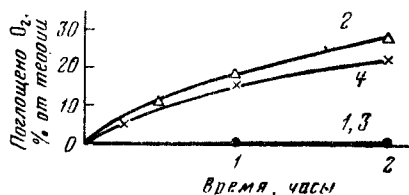


Рис. 4. Кинетика окисления бензоина (1, 2) и ди-трет. бутилгидрохинона (3, 4) в растворе этилбензола при  $50^\circ$

1, 3 — без нафтената  $Fe^{3+}$ ; 2, 4 — 10 мол.% нафтената  $Fe^{3+}$

текает. Процесс развивается при тех температурах, при которых осуществляется восстановление  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ , и поэтому дальнейшее снижение температуры может быть достигнуто путем применения более эффективных восстановителей. Необходимо отметить, что процесс развивается без индукционного периода.

Рассмотренная система инициирует также процесс окисления изопронилбензола, причем реакция и в этом случае протекает без индукционного периода.

Интересно отметить, что ди-трет. бутилгидрохинон, который хорошо известен как эффективный ингибитор радикальных процессов, в частности окислительных, в присутствии растворимых в углеводородах солей же-

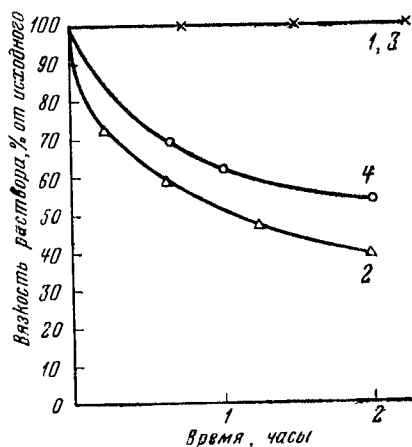


Рис. 5. Кинетика разрушения дивинилстирольного каучука в растворе в присутствии бензоина (1, 2) и ди-трет.бутилгидрохинона (3, 4) при  $50^\circ$ .  
1, 3—без нафтената  $Fe^{3+}$ ; 2, 4 — 10 мол.% нафтената  $Fe^{3+}$

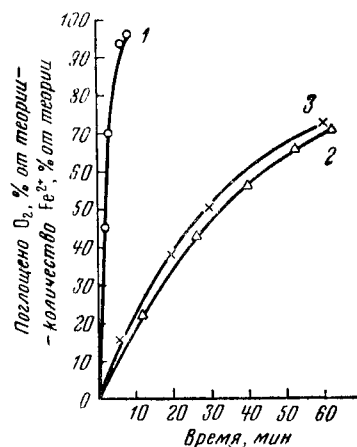
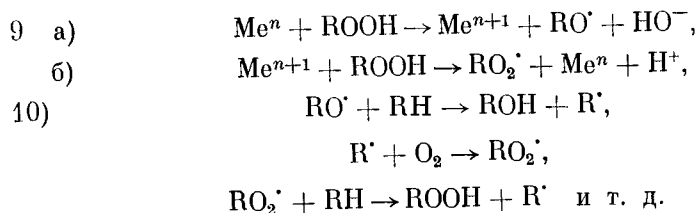


Рис. 6. Кинетика поглощения кислорода раствором нафтената закисного железа при  $0^\circ$  (1) и раствором этилбензола, содержащим эквивалентные количества бензоина и нафтената окисного железа при  $40^\circ$  (2). Кинетика восстановления нафтената окисного железа бензоином при  $40^\circ$  (3)

леза играет роль активатора тех же процессов. При более высоких температурах аналогичное действие оказывают и некоторые другие ингибиторы окислительных процессов, как, например, ароматические амины (в частности фенил- $\beta$ -нафтиламин), которые в этих условиях восстанавливают  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  (рис. 8).

Далее мы остановимся на вопросе о роли солей металлов переменной валентности в инициировании окислительных процессов.

Окисным и закисным солям тяжелых металлов обычно приписывается роль катализатора, ускоряющего распад гидроперекиси. В дальнейшем цепной процесс окисления протекает без участия металла



В реакциях (9а) и (9б) генерируются начальные активные центры ( $RO\cdot$  или  $RO_2\cdot$ ), причем в реакции (9а) гидроперекись является окислителем, а в реакции (9б) восстановителем (окислителем в этом случае является окисная форма металла). Взаимные переходы  $Me^n$  в  $Me^{n+1}$  и обратно в этих процессах констатировались в работах ряда исследователей (Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Е. Т. Денисов и др.).

Восстановительные функции гидроперекиси в этих реакциях могут быть иллюстрированы также полученными нами данными по распаду гидроперекиси изопропилбензола в растворе бензола в присутствии нафтенатов различных металлов ( $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), взятых в различных количествах. Во всех случаях, при введении 5 мол. % нафтената

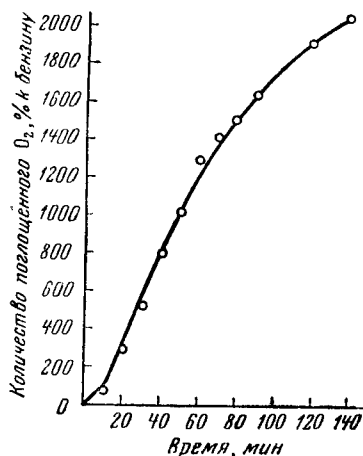


Рис. 7. Кинетика окисления  $\alpha$ -метилстирола в присутствии бензоина и нафтената окисного железа при  $50^\circ$

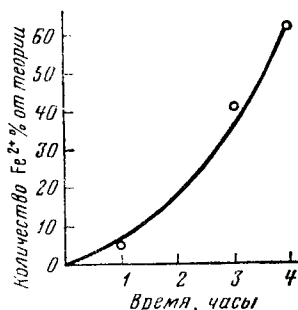
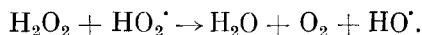
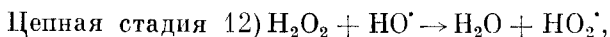


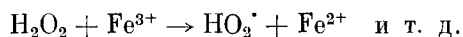
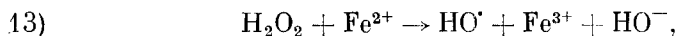
Рис. 8. Кинетика восстановления нафтената  $Fe^{3+}$  в углеводородном растворе фенил- $\beta$ -нафтиламинном при  $130^\circ$

металла по отношению к гидроперекиси распад сопровождается выделением значительных количеств кислорода (до 50—60% от теорет.). Увеличение количества введенного нафтената закисной соли металла (200—300 мол. % к гидроперекиси) приводит к сильному снижению выхода кислорода (почти до 0%). Эти данные убедительно показывают, что выделение кислорода связано с реакцией (9б).

Схема Габера и Вейса предусматривает следующий основной путь цепного распада перекиси водорода под влиянием солей железа:



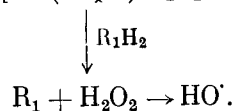
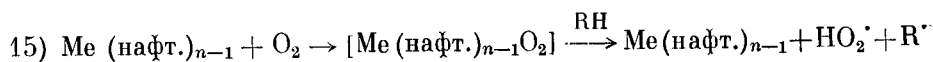
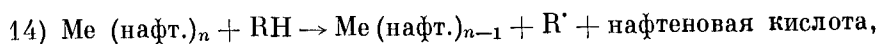
Нам кажется более вероятным, что цепной распад обусловлен окислительно-восстановительными реакциями, протекающими во всех стадиях с участием соли железа:



Как известно, восстановительные свойства перекиси водорода значительно выше таковых гидроперекиси, что видно также из того, что распад

перекиси водорода под влиянием  $Fe^{3+}$  протекает в водных растворах при  $20^\circ$ , тогда как распад гидроперекиси в этих условиях протекает лишь при  $50^\circ$ .

Обычно принимается, что влияние солей металлов переменной валентности на процесс окисления углеводородов обусловлено только генерированием начальных активных центров за счет ускорения распада гидроперекиси. Выше уже было отмечено, что реакция восстановления солей железа и хрома углеводородами приводит к иницированию радикальных процессов. Выше  $100^\circ$  весьма существенная роль в образовании начальных активных центров может принадлежать не только реакциям распада гидроперекиси, а реакциям, в которых углеводород является восстановителем, а окисные соли металлов — окислителями.



Реакция (14) определяет кинетику процесса окисления. Как было показано [7], в случае олефинов и нафтената  $Fe^{3+}$  она протекает при  $100^\circ$ .

#### ВЫВОДЫ

1. Показано, что окислительно-восстановительные системы могут быть применены для иницирования окислительных процессов в углеводородных средах при низких температурах. Рассмотрены основные типы систем и механизм их действия.

2. Рассмотрена роль солей металлов переменной валентности в процессах распада перекисей и окислении углеводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова. Изв. АН СССР, ОХН, 1478 (1956).
2. J. M. Kolthoff, C. J. Meehan. J. Pol. Sci., 9, 327 (1952).
3. В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгопоск, И. И. Радченко. ЖОХ, 26, 2972, 3202 (1956).
4. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгопоск, Ж. Д. Васютина, М. И. Кулакова. Изв. АН СССР, ОХН, 24 (1958).
5. W. Kern. Makromol. Chem., 1, 48 (1948).
6. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, М. Б. Рабинович. Изв. АН СССР, ОХН, 702 (1957).
7. Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева. ЖОХ, 26, 2980 (1956).
8. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, В. Н. Рейх. Изв. АН СССР, ОХН, 1111 (1957).
9. W. Manchot, C. Herzog. Lieb. Ann., 316, 331 (1901).
10. F. Haber, J. Weiss. Proc. Roy. Soc., 147, 332 (1934).
11. W. C. Bray, M. H. Gorin. J. Am. Chem. Soc., 54, 2124 (1932).
12. W. Manchot, O. Williams. Ber., 34, 2479 (1901).

---

## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ *n*-БУТАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ, БЛИЗКИХ К КРИТИЧЕСКИМ

Э. А. Блюмберг, Э. К. Майзус и Н. М. Эмануэль  
(Институт химической физики АН СССР)

Окисление углеводородов в жидкой фазе протекает значительно легче, чем газофазное окисление тех же веществ. 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.

Низкая температура реакции (порядка 100—150°), характерная для жидкофазного окисления, привлекает к этим процессам внимание с точки зрения получения ценных продуктов окисления.

В связи с этим представляет интерес предложенный одним из нас [1] принцип перевода некоторых газофазных реакций на режим низкотемпературного жидкофазного окисления.

Особого внимания заслуживает применение этого принципа к процессам окисления низкомолекулярных углеводородных газов в жидкой фазе при температурах и давлениях, близких к критическим.

В работе [1] показано, что окисление бутана при 135—140° (критическая температура для бутана 152°, критическое давление 36 атм) ничем не отличается по своему механизму от жидкофазного окисления более высокомолекулярных углеводородов.

Эти процессы характеризуются довольно большими периодами индукции, которые могут быть значительно сокращены путем увеличения концентрации активных центров в начальной стадии процесса, методом газового инициирования [2], катализом ионами металлов переменной валентности или другими методами.

С другой стороны, окисление газообразного бутана представляет собой классическую цепную вырожденно разветвленную реакцию газофазного окисления углеводородов. Таким образом, *n*-бутан является весьма подходящим объектом для сравнительного изучения реакции окисления углеводорода в газовой и жидкой фазах.

Газофазное окисление бутана изучалось многими авторами как при атмосферном, так и при более высоких давлениях. Повышение давления позволяет снизить температуру, при которой начинается окисление.

Состав кислородсодержащих продуктов газофазного окисления бутана чрезвычайно разнообразен: образуются формальдегид, уксусный альдегид, ацетон, метиловый, этиловый и пропиловый спирты, муравьиная кислота. При этом большую долю кислородсодержащих продуктов

составляет метиловый спирт и формальдегид, образующиеся со значительным дроблением углеродного скелета бутана.

Результаты опытов по газофазному окислению бутана, полученные различными авторами, собраны в таблицу.

Состав продуктов газофазного окисления *n*. бутана

Давление, атм	Температура, °С	Прореагировавший C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , %	СО и СО <sub>2</sub> , мол.% на прореагировавший C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Продукты крекинга, мол.%	Кислородсодержащие продукты, мол.% на прореагировавший C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>									Литература	
					всего	СН <sub>2</sub> O	СН <sub>3</sub> СНО	СН <sub>2</sub> СОСН <sub>3</sub>	СН <sub>2</sub> СОС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН <sub>3</sub> ОН	Спирты C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	НСООН	СН <sub>3</sub> СООН		Эфиры
1	325	30	48,8	13,0	38,2	9,0	12,3	—	—	—	15,0	1,9	—	—	[3]
9	400	35	37	26	37	3,2	14,3	6,4	—	8,7	4,4	—	—	—	[4]
140	210	—	25	—	75	—	25,7	—	—	7,4	25,4*	—	16,5	—	[5]

\* В том числе: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН — 35,6%; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН — 53,0%; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН — 11,4%.

При увеличении давления наблюдается некоторое перераспределение продуктов газофазного окисления бутана; увеличивается количество образующихся альдегидов и более высокомолекулярных спиртов (этилового, пропилового и бутилового) при небольшом уменьшении выхода метилового спирта: появляется уксусная кислота.

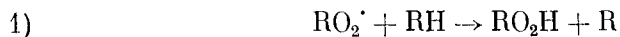
Однако даже при 140 атм и 210°, близкой к температурам жидкофазного окисления, совершенно не наблюдается той селективности процесса, которая получена в настоящей работе при окислении сжиженного бутана.

При жидкофазном окислении бутана образуется только два основных продукта — уксусная кислота и метилэтилкетон, продукты более глубокого окисления отсутствуют практически полностью.

Причины различия состава продуктов окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах в научной литературе до сих пор еще не установлены.

Механизм окисления углеводородов в жидкой фазе в своих основных чертах в настоящее время установлен достаточно определенно [6]. Главным промежуточным продуктом окисления в жидкой фазе являются соответствующие гидроперекиси, дальнейшие превращения которых определяют состав конечных продуктов окисления. Что же касается газофазного окисления, то здесь механизм процесса представляется более сложным и разнообразным.

Рассматривая механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Н. Н. Семенов [7] приходит к выводу, что направление реакции (а следовательно, и состав продуктов реакции) определяется конкуренцией бимолекулярной реакции радикала RO<sub>2</sub>· с исходным углеводородом с образованием гидроперекиси



с мономолекулярным распадом этого радикала с образованием альдегидов.



где R' и R'' — радикалы с меньшим числом атомов С.

С повышением давления и понижением температуры создаются более благоприятные условия для бимолекулярной реакции (1), при повышении температуры и снижении давления — для мономолекулярной реакции (2).

В соответствии с этим при высоких давлениях среди продуктов реакции должны преобладать не продукты мономолекулярного распада радикала  $RO_2$  (альдегиды, низкомолекулярные спирты), а продукты распада гидроперекиси — кетоны и спирты с тем же углеродным скелетом как у исходной гидроперекиси.

Вопрос о влиянии температуры и давления на конкуренцию этих двух реакций при окислении метана и пропана при повышенных давлениях рассмотрен также в работе [8].

Экспериментальное доказательство предположения Н. Н. Семенова о наличии конкуренции между распадом перекисного радикала и его взаимодействием с исходным углеводородом недавно получено нами при изучении роли гидроперекиси в процессе газофазного окисления *n*. бутана. В этой работе с применением кинетического изотопного метода [9] мы показали, что скорость образования конечных продуктов реакции более чем вдвое превышает истинную скорость образования гидроперекиси в процессе окисления бутана, т. е. что большая часть (по крайней мере половина) всех продуктов окисления бутана образуется минуя стадию образования гидроперекиси, непосредственно из радикала  $RO_2$ .

Таким образом, окисление *n*. бутана в газовой фазе должно сопровождаться образованием продуктов изомеризации и распада перекисного радикала.

При рассмотрении таблицы отчетливо видно, что при небольших давлениях (до 10 атм) такие продукты действительно начинают образовываться. Однако увеличение давления до величин, соответствующих плотности молекул в жидкой фазе, не приводит к составу продуктов, характерному для жидкофазного окисления. Поэтому столь высокая селективность процесса окисления бутана в жидкой фазе не может быть сведена лишь к конкуренции мономолекулярной и бимолекулярной реакций перекисного радикала, а является, по-видимому, результатом специфики окисления в жидкой фазе.

Выяснение причин различия в механизме газофазного и жидкофазного окисления углеводородов является предметом наших дальнейших исследований. Первым этапом на пути к решению этой проблемы является детальное изучение кинетики и химизма окисления бутана в жидкой фазе, которому посвящена настоящая работа.

Процесс окисления сжиженного бутана проводился на установке, схема которой приведена на рис. 1.

Реактор представляет собой автоклав из нержавеющей стали объемом 200 мл, снабженный мешалкой, движущейся в вертикальном направлении под действием магнита, трубками для барботирующего воздуха и для отбора проб, а также карманом для термометра. Воздух, пройдя через нагретый бутан, направляется из реактора вместе с парами бутана в два последовательно расположенных обратных холодильника — водяной и углекислотный. Выходящий из последнего холодильника газ содержит количество бутана, соответствующее его упругости пара при  $-80^\circ$ , что составляет всего 0,2 объемн. %.

Сконденсировавшийся в холодильниках бутан возвращается в реактор.

На установке имеется также ловушка для газа-инициатора, в которую заливается жидкая  $NO_2$  (или другой инициатор).

Нужная концентрация инициатора в воздухе достигается путем изменения температуры ловушки и соответствующего изменения упругости пара инициатора, насыщающего проходящий через ловушку воздух.

Окисление сжиженного бутана в большинстве опытов проводилось при  $145^\circ$  и  $50 \text{ атм.}$  В отдельных опытах по изучению влияния температуры на кинетику реакции окисления велось также при  $130\text{--}140^\circ$ .

По ходу окисления бутана отбирались пробы жидких и газовых продуктов реакции.

Суммарное содержание перекисей, карбонильных соединений, кислот и эфиров определялось обычными химическими методами. Концентрация альдегидов и нитросоединений (образующихся при газовом иницировании двуокисью азота) определялась полярографически.

На всех кинетических кривых в настоящей работе результаты анализа представлены в молярных процентах бутана, прореагировавшего с образованием данного продукта реакции, по отношению к исходному бутану.

Для идентификации индивидуальных продуктов реакции использовался также метод бумажной хроматографии.

Кроме того, смесь продуктов реакции после испарения непрореагировавшего бутана подвергалась ректификации на насадочной колонке, с последующим анализом каждой фракции в отдельности.

Окисление н. бутана в жидкой фазе характеризуется периодом индукции, предшествующим развитию реакции по автоускоряющемуся закону.

Основными продуктами реакции являются уксусная кислота и метилэтилкетон. Кроме того, в значительно меньших количествах образуются перекиси, бутиловый спирт, бутилацетат, муравьиная кислота и ацетон.

На ранних стадиях реакции обнаруживается также небольшое количество уксусного альдегида. На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления продуктов реакции при окислении н. бутана

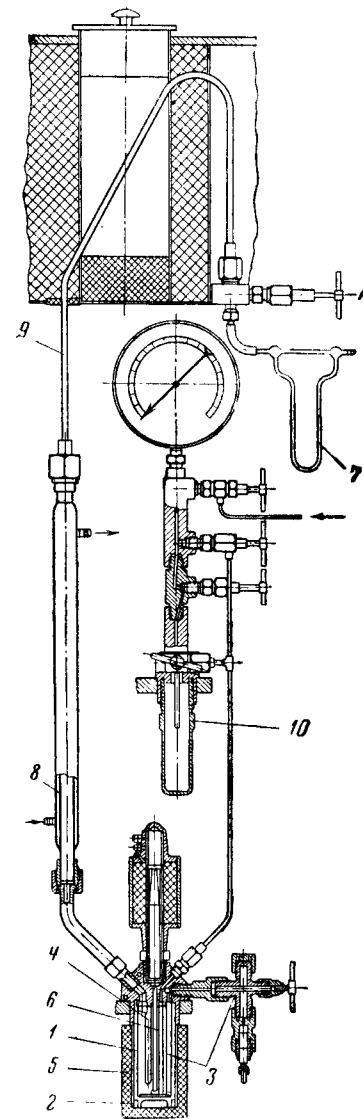


Рис. 1. Схема установки высокого давления для окисления н. бутана в жидкой фазе при условиях, близких к критическим

в жидкой фазе при  $145^\circ$  и  $50 \text{ атм.}$

Из характера этих кривых следует, что уксусный альдегид, бутиловый спирт и метилэтилкетон являются промежуточными веществами, так как их концентрация по ходу реакции проходит через максимум. Казалось бы, что такой же вид должна была бы иметь и кинетическая кри-



вая накопления перекисей. Однако ярко выраженного максимума (рис. 2, кривая 4) на опыте не наблюдается.

Перекиси накапливаются в системе в очень малых количествах, их образование начинается еще в течение периода индукции окисления и быстро достигается максимальная концентрация, равная 0,2 мол. %.

В работах по исследованию механизма жидкофазного окисления углеводородов [6] установлено, что гидроперекись является первым промежуточным продуктом окисления, в результате последующих превращений которого образуются все остальные продукты реакции.

Несмотря на малую концентрацию гидроперекисей в продуктах жидкофазного окисления *n*-бутана можно предположить, что и в этом случае гидроперекись является главным промежуточным продуктом. Как показали опыты по жидкофазному окислению циклогексана [10], металлическая стенка реакционного сосуда сильно ускоряет процесс распада перекисей. По-видимому, в нашем случае низкая концентрация перекисей в реагирующей смеси обусловлена большой скоростью превращения гидроперекиси в конечные продукты при катализирующем действии металла.

Максимальная концентрация метилэтилкетона и скорость его образования сильно зависят от температуры. Как видно из кинетических кривых рис. 3, при 130° метилэтилкетон образуется с очень небольшой скоростью и через 40 час. от начала реакции его концентрация в реагирующей смеси еще не достигает своей максимальной величины. При 140° наблюдается отчетливый максимум на кинетической кривой метилэтилкетона, соответствующий его концентрации 12—13 мол. %. При повышении температуры до 145° максимальный выход метилэтилкетона несколько уменьшается, но скорость его образования значительно увеличивается.

Промежуточный характер метилэтилкетона в реакции жидкофазного окисления *n*-бутана позволяет предположить, что здесь имеет место та же последовательность образования продуктов, что и при окислении

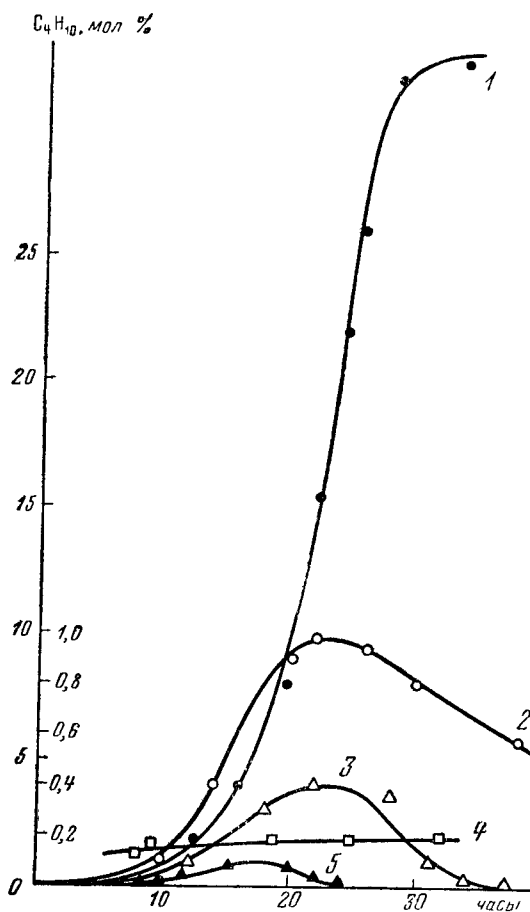


Рис. 2. Кинетические кривые накопления продуктов реакции при жидкофазном окислении *n*-бутана при 145° и 50 атм

1 — уксусная кислота; 2 — метилэтилкетон (левая шкала);  
3 — бутиловый спирт; 4 — гидроперекись *n*-бутила;  
5 — уксусный альдегид (правая шкала)

н. декана (т. е. что дальнейшее окисление метилэтилкетона приводит к образованию двух молекул уксусной кислоты).

Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при окислении н. бутана имеют S-образный вид, характерный для медленных цепных разветвленных реакций (рис. 4). Обращает на себя внимание факт остановки процесса образования уксусной кислоты по достижении 30—35%-ного превращения бутана в уксусную кислоту. Это отвечает приблизительно 50%-ному суммарному превращению бутана в продукты реакции.

К этому времени в реагирующей смеси еще имеется большое количество (приблизительно 50%) исходного бутана.

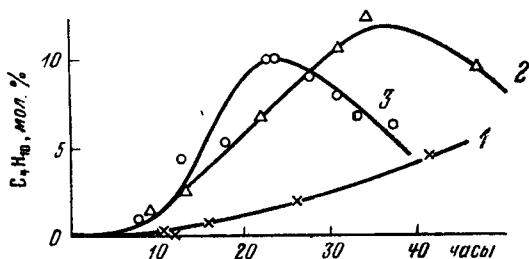


Рис. 3. Кинетические кривые накопления метилэтилкетона при жидкофазном окислении н. бутана при 50 атм и температурах:

1 — 130°; 2 — 140°; 3 — 145°

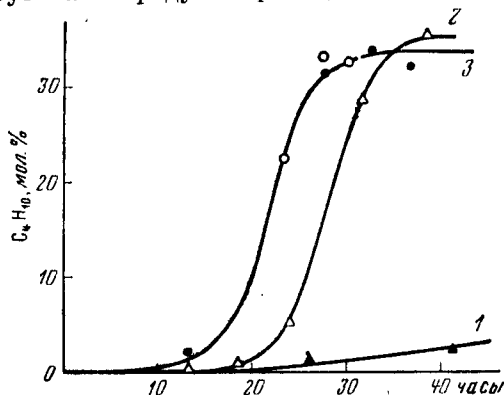


Рис. 4. Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при жидкофазном окислении н. бутана при 50 атм и температурах:

1 — 130°; 2 — 140°; 3 — 145°

Наличие такого «предела» в реакции окисления углеводорода, не связанного ни с израсходованием исходных компонент, ни с термодинамическим равновесием в системе, неоднократно отмечалось в наших работах [11]. При окислении сжиженного бутана это явление также выступает весьма отчетливо.

Максимальная концентрация уксусной кислоты в продуктах реакции при 140 и 145° практически одинакова, скорость реакции при повышении температуры существенно увеличивается.

Период индукции окисления сжиженного бутана при повышении температуры резко сокращается, однако даже при 145° он остается еще достаточно большим.

Применение метода газового инициирования [12] с использованием в качестве инициатора двуокиси азота позволяет практически полностью ликвидировать период индукции окисления бутана. Из кинетических кривых накопления продуктов реакции при газовом инициировании NO<sub>2</sub> (рис. 5) видно, что даже такого кратковременного воздействия как 15-минутное продувание воздуха, содержащего 1% NO<sub>2</sub>, оказывается достаточно для весьма значительного сокращения периода индукции процесса окисления н. бутана.

Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при изменении режима инициирования (разное время инициирования при 1% NO<sub>2</sub> в воздухе и разный процент NO<sub>2</sub> в воздухе при инициировании в течение 1 часа) приведены на рис. 6 и 7. Увеличение времени инициирования сокращает период индукции реакции. Однако длительное инициирование (более 1—2 час.) практического смысла не имеет, так как часовое инициирование незначительно эффективнее, чем 30-минутное.

Увеличение концентрации  $\text{NO}_2$  в воздухе при одном и том же времени иницирования также приводит к усилению эффекта иницирования. Химический механизм иницирующего действия  $\text{NO}_2$  пока еще не ясен. Возможно, что благодаря наличию в молекуле  $\text{NO}_2$  ненасыщенных валентностей она играет роль своего рода радикала и, взаимодействуя с углеводородом, непосредственно приводит к зарождению цепей. Весьма вероятно также, что при взаимодействии  $\text{NO}_2$  с углеводородом образуется

какое-то промежуточное вещество, ответственное за дальнейшее развитие реакции.

В настоящей работе сделана первая попытка обнаружить и идентифицировать этот продукт взаимодействия н. бутана с  $\text{NO}_2$ . Для этого реакция окисления сжиженного бутана прекращалась сразу же по окончании

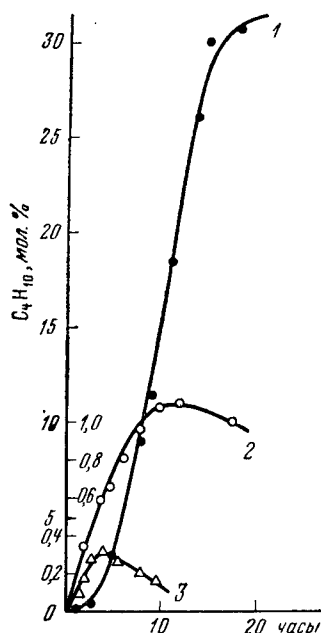


Рис. 5. Кинетические кривые накопления продуктов реакции жидкофазного окисления н. бутана, иницированного двуокисью азота

Температура  $-145^\circ$ , давление 50 атм. Продолжительность иницирования — 15 мин., концентрация  $\text{NO}_2$  в воздухе 1%. 1 — уксусная кислота; 2 — метилэтилкетон; 3 — уксусный альдегид

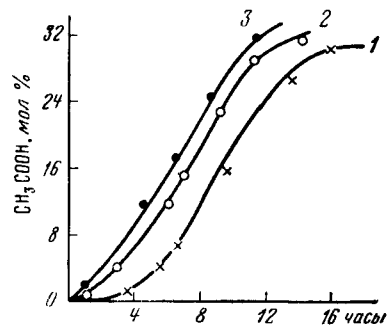


Рис. 6. Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при жидкофазном окислении н. бутана при разных временах иницирования двуокисью азота

Температура  $145^\circ$ , давление 50 атм. 1 — 15-минутное иницирование, 2 — 30-минутное иницирование, 3 — часовое иницирование

периода иницирования (через 1 час), испарился бутан и оставшиеся продукты реакции растворились в воде. Полярграфический анализ этого раствора указывает на присутствие в продуктах реакции соединений типа нитропарафина (или алкилнитрата). На полярграмме водного раствора продуктов реакции, иницированной двуокисью азота (рис. 8), наблюдается одна волна, потенциал полу волны которой ( $-0,9$  в) соответствует потенциалу восстановления нитропарафинов. Эта волна не может быть связана ни с одним из продуктов неиницированного окисления бутана, так как в отсутствие  $\text{NO}_2$  в этой области потенциалов никакой волны восстановления не наблюдается.

Данные полярграфического анализа, однако, не могут считаться окончательными для идентификации исследуемого вещества. С полной определенностью можно лишь сказать, что мы имеем здесь дело с каким-то

нитросоединением бутана (быть может нитробутан или бутилнитрат, которые восстанавливаются в этой же области) и что это вещество является

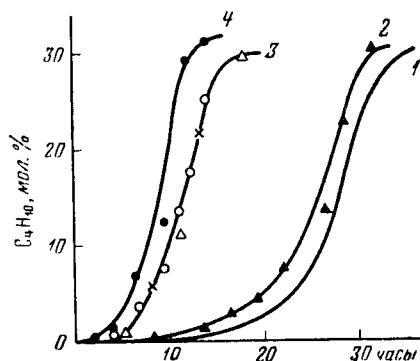


Рис. 7. Кинетические кривые накопления уксусной кислоты при инициированном  $\text{NO}_2$  окислении н. бутана в жидкой фазе

Температура  $145^\circ$ , давление  $50 \text{ атм.}$ , время инициирования 1 час, 1 — неиницированное окисление; 2 —  $0,2\% \text{ NO}_2$  в воздухе; 3 —  $0,5\% \text{ NO}_2$ ; 4 —  $1,0\% \text{ NO}_2$

продуктом инициирующей стадии окисления бутана в присутствии  $\text{NO}_2$ . В качестве дальнейшей реакции нитросоединения в реагирующей системе можно предположить его непосредственное участие в стадии инициирования, как промежуточного катализатора процесса. Весьма вероятно также, что нитросоединение является лишь конечным продуктом этой стадии, образующимся при одновременном возникновении активного центра. Этот вопрос мы будем исследовать в дальнейшем.

Для сравнительного изучения различных методов стимулирования процесса окисления н. бутана в настоящей работе исследовался также катализ реакции солями металлов переменной валентности. В качестве такого катализатора использовался стеарат кобальта, растворимый в горячем бутане.

Кинетические кривые накопления метилэтилкетона и уксусной кислоты при катализе  $0,05 \text{ мол.}\% \text{ CoSt}_2$  при  $145^\circ$  и  $50 \text{ атм}$  приведены на

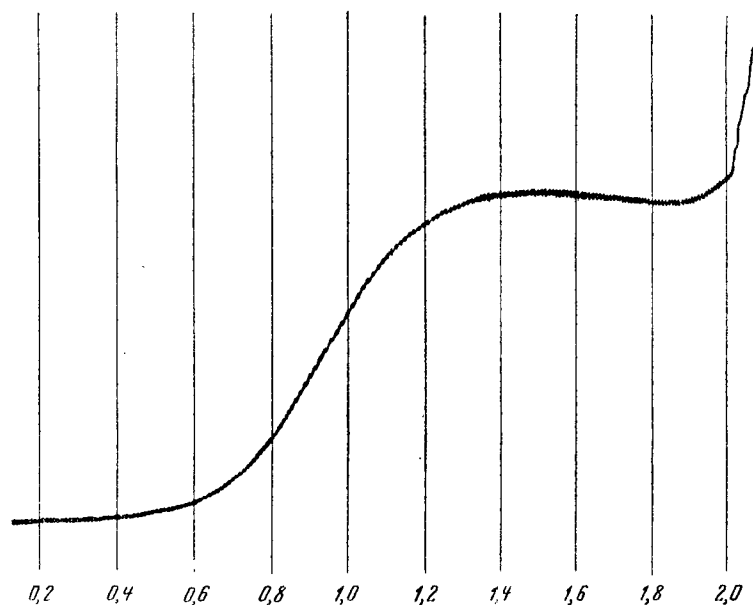


Рис. 8. Полярограмма водного раствора продуктов реакции жидкофазного окисления н. бутана при  $145^\circ$  и  $50 \text{ атм.}$ , инициированного двуокисью азота

Фон  $0,1 \text{ N LiCl}$ , растворенный кислород удален продувкой водородом

рис. 9. В этом случае, так же как и при газовом иницировании, практически полностью ликвидируется период индукции и обеспечивается большая скорость окисления бутана с самого начала реакции.

Это наблюдаемое на опыте сокращение периода индукции окисления углеводородов в жидкой фазе под влиянием внешнего воздействия (катализ, газовое иницирование) находит свое объяснение в рамках классической теории цепных реакций Н. Н. Семенова [7].

Математическое рассмотрение кинетики цепной вырожденно разветвленной реакции с квадратичным обрывом цепи, проведенное с учетом не стационарности в начальный период развития процесса (когда скорости иницирования не слишком велики), приводит к выводу, что действие различных стимуляторов реакции окисления углеводородов сводится к увеличению начальной скорости зарождения цепей [13].

Экспериментальные результаты по механизму иницирования процессов жидкофазного окисления углеводородов, полученные в нашей лаборатории [14], находятся в согласии с выводами теории.

В качестве логического следствия этой теории следует ожидать, что направление реакции, ее химизм, не должны зависеть от того, каким образом осуществлен начальный «толчок» реакции, т. е. развивалась ли реакция самопроизвольно за счет собственного самой системе зарождения цепей, или же были применены искусственные присымы увеличения начальной скорости зарождения активных центров.

Это значит, что состав продуктов окисления углеводородов в жидкой фазе не должен зависеть от способа иницирования реакции. *n*. Бутан является весьма удобным для экспериментальной проверки этого положения, так как состав продуктов реакции, а следовательно, и их разделение и анализ в данном случае значительно проще, чем при окислении более высокомолекулярных углеводородов, на которых выяснялся механизм окисления в жидкой фазе.

Действительно, в настоящей работе нам удалось идентифицировать и количественно определить все продукты реакции окисления *n*. бутана и свести полный баланс процесса по углероду. Кинетические кривые рис. 2—5 свидетельствуют о том, что состав продуктов окисления *n*. бутана при 145° и 50 атм не зависит от способа иницирования реакции (неиницированное окисление, газовое иницирование двуокисью азота, катализ стеаратом кобальта).

Следовательно, в данном случае мы имеем дело с системой, в которой вводимые извне добавки ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CoSt}_2$ ) не оказывают влияния на направление процесса в целом, а лишь стимулируют этот процесс в его начальной стадии.

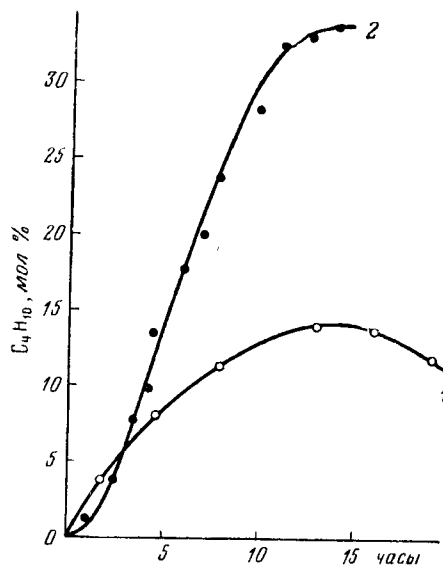


Рис. 9. Кинетические кривые накопления уксусной кислоты (1) и метилэтилкетона (2) при жидкофазном окислении *n*. бутана, катализированном 0,05 мол. % стеарата кобальта

Температура 145°, давление 50 атм

Экспериментальный материал по жидкофазному окислению углеводов свидетельствует о том, что это положение справедливо далеко не для всех реакций.

Так, например, при окислении циклогексана [15] и парафина [16], инициированном двуокисью азота, а также при окислении парафина, инициированном озоном [17], наблюдается уменьшение предельных выходов продуктов реакции под влиянием инициатора. Изменение направления реакции при катализе окисления циклогексана стеаратом кобальта отмечается в работе [18] и в ряде других.

Этот факт отнюдь не противоречит выводам теории, связывающим стимулирующее действие катализаторов и инициаторов окисления с увеличением начальной скорости зарождения цепей. Дело в том, что во многих случаях наблюдается двойная роль катализаторов окисления, кроме присутствия всем этим соединениям особенности увеличивать число активных центров, многие из них имеют еще регулирующую функцию — изменяют направление реакции и конечный состав продуктов окисления.

Двуокись азота и стеарат кобальта, испытанные нами в качестве стимуляторов жидкофазного окисления *n*-бутана, в этой системе имеют, как мы показали выше, лишь способность увеличивать начальную скорость окисления. Однако не исключена возможность, что могут быть найдены другие стимуляторы, которые окажутся эффективными и в отношении изменения направления реакции окисления бутана.

Таким образом, правильный подбор режима процесса (например окисление низкомолекулярных углеводородных газов в сжиженном состоянии) и умелый подбор и использование катализаторов реакции открывают большие перспективы сознательного управления процессом химического взаимодействия.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика и химизм окисления *n*-бутана в жидкой фазе при температурах и давлениях, близких к критическим.
2. Показано, что стимулирующее действие газового инициатора  $\text{NO}_2$  и катализатора  $\text{CoSt}_2$  на процесс окисления бутана в жидкой фазе заключается в сокращении периода индукции реакции за счет увеличения начальной скорости зарождения цепей.
3. Конечный состав продуктов реакции (направление процесса окисления) не зависит от способа инициирования реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **110**, 245 (1956).
2. Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 847 (1956).
3. A. Eger ton, G. H. S. Young. Trans. Farad. Soc., **54**, 755 (1948).
4. D. Quon, Y. Dalla Lana, G. W. Govier. Canad. J. Chem., **32**, 880 (1954).
5. D. Y. Wiesewich, P. K. Frolich. Ind. Eng. Chem., **26**, 267 (1934).
6. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. химии, **26**, 416 (1957).
7. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.
8. А. С. Бодриан, Н. С. Ениколопов, М. С. Фурман. ЖФХ (в печати).
9. М. Б. Нейман. ЖФХ, **28**, 1235 (1954).
10. И. В. Березин. Канд. диссертация, М., МГУ, 1953.
11. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 862 (1956).

12. Н. М. Эмануэль. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.
  13. Д. Г. Кнорре, В. Л. Пикаева, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **120**, 107 (1958).
  14. Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, Д. М. Зив, В. Л. Пикаева. ДАН СССР, **119**, 1183 (1958).
  15. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. ЖФХ **31**, 1266 (1957).
  16. Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 274 (1957).
  17. Э. А. Блюмберг, В. Г. Воронков, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 25, 1959.
  18. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 2327 (1956).
-

---

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА, КАТАЛИЗИРОВАННОГО СТЕАРАТОМ КОБАЛЬТА

*Е. Т. Денисов*

*(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)*

Катализ солями переменной валентности в процессах окисления жидких углеводородов привлекает внимание многих исследователей, так как именно в катализе таются скрытые возможности управления процессами окисления углеводородов.

Из опубликованных работ по катализу солями металлов переменной валентности известно следующее. Катализаторы этого типа ускоряют окисление углеводородов. В ходе реакции окисления они не остаются неизменными, а претерпевают цикл валентных превращений — переходят в состояние высшей валентности, а затем через некоторый период времени восстанавливаются до состояния низшей валентности. Воздействие катализаторов на скорость реакции объясняется их способностью инициировать свободные радикалы, в частности, в результате реакции с гидроперекисью, образующейся при окислении углеводорода. На примере окисления декана Н. М. Эмануэль с сотрудниками показали, что в этой реакции катализатор обеспечивает протекание начальной макрокинетической стадии валентных превращений катализатора, после чего он выпадает в осадок и не участвует в дальнейшем процессе реакции.

Настоящая статья посвящена исследованию кинетических особенностей воздействия катализатора на окисление циклогексана, выбранного модельным углеводородом. В качестве катализатора был взят стеарат кобальта.

Основные факты, установленные в ходе исследования, заключаются в следующем. Катализатор в процессе реакции меняет свою валентность, а с появлением адипиновой кислоты частично выпадает в осадок. Характер воздействия катализатора на скорость окисления циклогексана меняется на различных периодах развития реакции, что обуславливает разделение процесса на несколько последовательных макрокинетических стадий. На одних стадиях катализатор ускоряет окисление, на других он его тормозит. Катализатор воздействует не только на скорость процесса, но и на соотношение между продуктами реакции, что показывает его участие в процессе развития цепи.

Окисление проводилось в автоклавной установке, предназначенной для изучения кинетики жидкофазных реакций под давлением, при 100—140°, 30 атм, скорости пропускания воздуха, обогащенного кислородом до 50%, 15—50 л/час. В каждом опыте окислению подвергались 200 мл циклогексана. По ходу опыта отбирались пробы окисленного циклогексана и анализировались на содержание продуктов окисления.



При окислении циклогексана образуются следующие продукты: циклогексанон, циклогексанол, гидроперекись циклогексила, адипиновая кислота, сложные эфиры циклогексанола и адипиновой кислоты, небольшое количество полуальдегида адипиновой кислоты, жирные кислоты и низшие дикарбоновые кислоты, также в небольшом количестве. В опытах при 130—140° кетон определялся по реакции с гидросиламином, спирт — при помощи 3,5-динитробензоилхлорида, гидроперекись — иодометрически, кислоты титровались щелочью. При низкотемпературном окислении (110°) концентрации продуктов реакции очень малы, и в

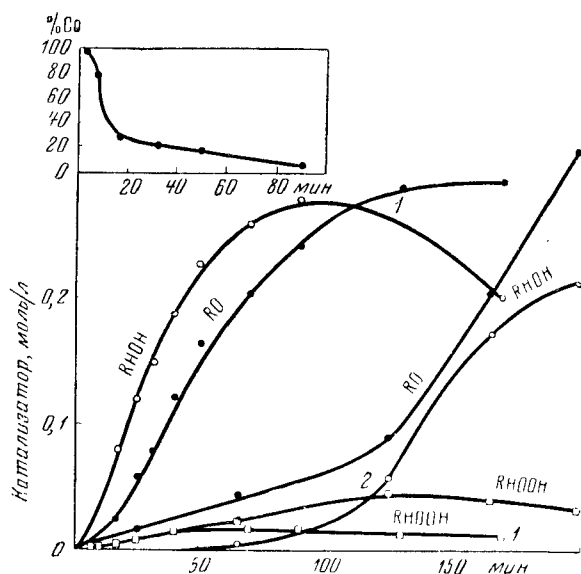


Рис. 1. Кинетические кривые образования кетона (●), спирта (○) и гидроперекиси (□) при окислении циклогексана в присутствии 0,06 мол. %  $St_2Co$  (1) и без катализатора (2) при 130°

Вверху показано изменение концентрации растворенного кобальта в ходе реакции в процентах от общего содержания кобальта в автоклаве

этих опытах кетон анализировался спектрофотометрически в виде 2,4-динитрофенилгидразона в растворе спиртовой щелочи, а спирт определялся по алкилнитритному методу. Общее содержание кобальта определялось колориметрически роданидом аммония.

Для количественного изучения кинетики валентных превращений кобальта в окисленном циклогексане был разработан колориметрический анализ на трехвалентный кобальт в растворе циклогексана. Опыты проводились следующим образом. В автоклав объемом 400 мл наливалось 200 мл циклогексана, затем он нагревался до заданной температуры, устанавливалась постоянная скорость продувания воздуха, и в автоклав вводился растворенный в циклогексане катализатор. Момент введения катализатора фиксировался как момент начала реакции. По окончании опыта окисленный циклогексан выгружался, а автоклав тщательно промывался метиловым спиртом и эфиром от продуктов окисления и следов катализатора.

Существенный интерес для понимания особенностей кинетики катализируемого окисления представляет изучение превращений катализатора

в ходе реакции. Такое изучение показало, что катализатор — стеарат кобальта — претерпевает в ходе процесса ряд изменений. Сразу же после введения стеарата двухвалентного кобальта в нагретый циклогексан он частично переходит в трехвалентное состояние. В течение нескольких минут концентрация трехвалентного кобальта остается постоянной, а затем начинает уменьшаться, так что через полчаса весь кобальт переходит снова в двухвалентное состояние. С накоплением адипиновой кислоты кобальт начинает выпадать в осадок в виде адипата кобальта. Однако некоторая часть адипата кобальта остается в растворе в течение всей реакции.

Окисление циклогексана в присутствии стеарата кобальта существенно отличается от окисления циклогексана в том же стальном автоклаве без катализатора. На рис. 1 показаны кинетические кривые накопления промежуточных продуктов реакции — кетона, спирта, гидроперекиси — в катализированном и некатализированном окислении циклогексана при  $130^\circ$ . Из рисунка видно, что катализатор значительно ускоряет развитие реакции. Воздействие катализатора на реакцию не ограничивается его воздействием на скорость процесса, но сказывается и на соотношении продуктов реакции. Если без катализатора в течение всего процесса концентрация кетона больше концентрации спирта, то в присутствии катализатора, наоборот, концентрация спирта в начальный период (первые 2 часа при  $130^\circ$ ) больше концентрации кетона. Максимальная концентрация гидроперекиси в катализированном окислении значительно меньше, чем ее концентрация в некатализированном окислении. Снижается в катализированном окислении и максимальная концентрация кетона. Таким образом, введение катализатора в исходный циклогексан приводит к изменению скорости процесса, соотношения между продуктами реакции и величин предельных концентраций промежуточных продуктов (кетона, гидроперекиси). Опыты с разными концентрациями стеарата кобальта (от 0,06 до 0,00023 мол. %) показали, что чем больше концентрация катализатора, тем скорее развивается реакция. Это показывает, что в начальный период процесса катализатор обеспечивает инициирование цепей, и скорость этого инициирования пропорциональна концентрации растворенного катализатора. В то же время интересно отметить, что уменьшение концентрации катализатора не влияет на соотношение концентраций образующихся продуктов и величины их предельных концентраций. Следовательно, достаточно очень небольшой концентрации катализатора, чтобы влиять на состав продуктов окисления.

Точно такой же вывод следует из опыта с адипатом кобальта, введенным в исходный циклогексан (рис. 2). Адипат кобальта плохо растворяется в циклогексане и не обеспечивает достаточной скорости зарождения цепей. Поэтому кинетические кривые накопления продуктов окисления имеют автокаталитический вид, характерный для кинетических кривых некатализированного окисления. Однако соотношение между концентрациями продуктов реакции в этом опыте характерно для катализированного окисления. Следовательно, катализатор в процессе реакции осуществляет две функции — воздействует на скорость процесса (иницирующая функция) и регулирует состав продуктов окисления (регулирующая функция). Представление об общем характере процесса окисления дает кинетическая кривая скорости поглощения кислорода. При окислении без катализатора скорость поглощения кислорода после периода самоускорения реакции становится постоянной. Для катализированного окисления скорость поглощения кислорода довольно скоро достигает максимума, после чего уменьшается и становится постоянной.

Постоянная скорость катализируемого окисления меньше постоянной скорости некатализируемого окисления. Это наводит на мысль о самозатормаживающемся характере катализируемого окисления, что подтверждается опытами по удалению катализатора из развившейся реакции. В этих опытах после удаления катализатора устанавливается скорость поглощения кислорода, превышающая как постоянную скорость катализируемого, так и постоянную скорость некатализируемого окисления. Этот факт говорит о тормозящем влиянии катализатора на развившуюся реакцию окисления. Таким образом, катализатор вначале ускоряет процесс, а развившуюся реакцию тормозит.

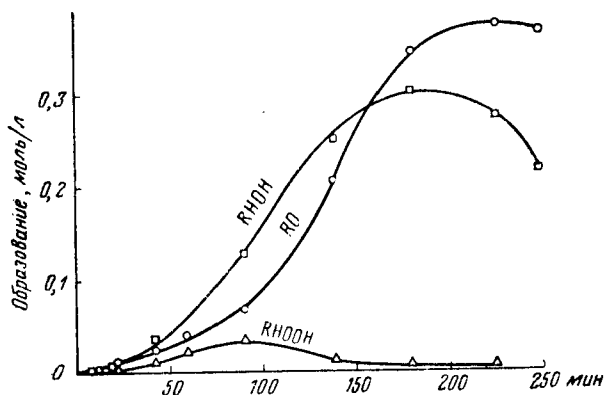


Рис. 2. Кинетические кривые образования продуктов окисления в опыте с 0,077 мол. % адипата кобальта при 130°

Опыты с полным удалением катализатора из зоны развившейся реакции позволили сделать ряд интересных выводов. Эти опыты проводились следующим образом. Окисление с катализатором прерывалось быстрым охлаждением реагирующей смеси. При охлаждении катализатор полностью выпадал в осадок в виде адипата кобальта, который отфильтровывался, а окисленная смесь наливалась в тщательно вымытый от катализатора автоклав и подвергалась дальнейшему окислению. Контрольные опыты с охлаждением и последующим окислением без удаления катализатора показали, что сам по себе такой перерыв существенно не влияет на кинетику последующего окисления. На рис. 3 показаны кинетические кривые в опыте с катализатором и с удалением катализатора на 17-й минуте реакции. Как видно из рисунка, удаление катализатора приводит к замедлению реакции; кинетические кривые приобретают автокаталитический вид. Соотношение между продуктами реакции становится характерным для некатализируемого окисления. В целом удаление катализатора приводит к полному изменению режима реакции, который приближается к режиму некатализируемого окисления. Опыты с удалением катализатора из зоны реакции показывают, что катализатор своим присутствием обеспечивает как скорость процесса, так и соотношение между концентрациями продуктов реакции. Так как в реакции после появления адипиновой кислоты большая часть катализатора выпадает в осадок, то возможно катализирующее воздействие на реакцию как растворенных солей кобальта, так и гетерогенного осадка. Для выяснения этого вопроса были поставлены опыты с неполным удалением катализатора из зоны реакции. Оказалось, что удаление 50 и 85 % всего катализатора

из реагирующей смеси не приводит к существенному изменению характера реакции. Это говорит о воздействии на реакцию именно растворенного катализатора, который составляет в этот период реакции 15% от всего количества катализатора (0,06 мол. %).

Характерной особенностью окисления циклогексана после удаления катализатора на более позднем времени развития реакции является резкое возрастание концентрации кетона в ходе реакции. При этом концентрация спирта уменьшается после удаления катализатора, концентрация гидроперекиси возрастает, но остается небольшой, а адипиновой

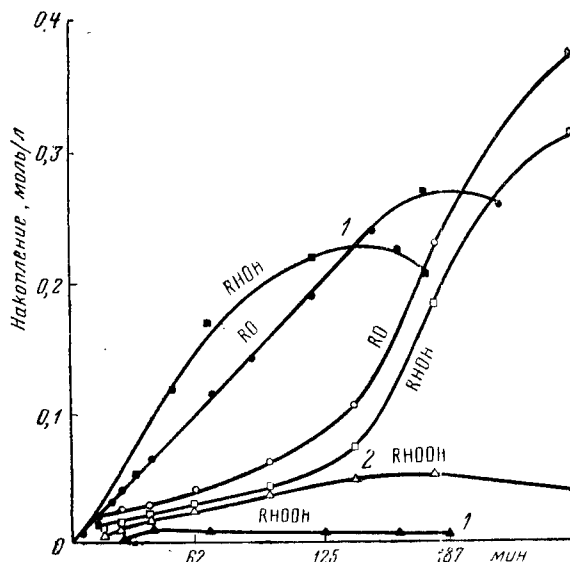


Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов окисления циклогексана в опыте с катализатором (стеаратом кобальта) (1) и в опыте с удалением катализатора на 17-ой минуте реакции (2)

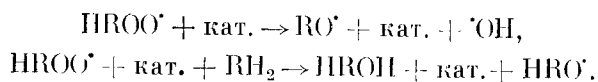
кислоты при небольшой продолжительности окисления образуется немного. Это говорит о преимущественном окислении циклогексана в циклогексанон после удаления катализатора из зоны реакции. Причиной преимущественного образования кетона после удаления катализатора является состав смеси продуктов окисления. Это подтверждает опыт по окислению искусственной смеси того же состава, в котором была получена аналогичная кинетика накопления продуктов окисления. Этот вывод представляет значительный интерес, так как указывает на возможность проведения направленного окисления углеводородов в те или иные продукты, формируя состав исходной смеси.

На основе цепной теории можно дать следующее объяснение влиянию состава исходной смеси на кинетику и соотношение продуктов последующего окисления. Продукты исходной смеси определяют состав радикалов, ведущих окисление. От состава радикалов зависят предельные концентрации промежуточных продуктов, образующихся и расходуемых цепным путем. Следовательно, исходная смесь предопределяет состав смеси в момент достижения предельных концентраций промежуточных продуктов, а этот состав смеси, в свою очередь, определяет величины предельных концентраций.

Изучение ингибирующего действия различных веществ на реакцию катализированного окисления циклогексана показало следующее. Такие ингибиторы как гидрохинон и  $\alpha$ -нафтол останавливают реакцию как при введении в начале, так и при введении в развившуюся реакцию. Период торможения длится до тех пор, пока не израсходуется весь ингибитор. Длина цепи, определенная из опытов с  $\alpha$ -нафтолом, равна 75 звеньям в развившейся реакции. Добавки циклогексанола, одного из продуктов окисления, замедляют реакцию при введении в исходный циклогексан, но не оказывают тормозящего действия при введении в развившийся процесс. Это, как известно, характерно для воздействия слабых ингибиторов на цепную вырожденно разветвленную реакцию.

На основе изложенных выше результатов и имеющихся литературных данных по катализу солями кобальта в процессах окисления можно сделать ряд выводов о механизме воздействия стеарата кобальта на окисление циклогексана. Двухвалентный кобальт в составе молекулы стеарата кобальта имеет один нечетный электрон и должен обладать свойствами слабого радикала. Поэтому он имеет потенциальную возможность зарожать цепь, реагируя с валентно-насыщенными молекулами, и обрывать их, реагируя со свободными радикалами. В начале процесса окисления циклогексана катализатор имеет явно выраженную иницирующую функцию, в развившейся реакции усиливается его тормозящая роль. Возможной причиной такого изменения поведения катализатора является изменение состава радикалов в процессе окисления. Однако воздействие катализатора на данную реакцию не сводится только к иницированию и обрыву цепей. Влияние катализатора на соотношение концентраций спирта и кетона, образующихся и расходующихся цепным путем, показывает его участие в реакции продолжения цепи. Это участие нельзя рассматривать иначе, как взаимодействие катализатора со свободными радикалами с образованием другого свободного радикала и молекулярного продукта.

Участие катализатора в реакции продолжения цепи объясняет и снижение концентрации перекиси в катализированном окислении. Опираясь на существующие представления о механизме окисления углеводородов, можно предложить следующую схему для участия катализатора в реакции продолжения цепи:



Для более детального изучения механизма воздействия катализатора на окисление циклогексана было проведено изучение кинетики начального периода окисления циклогексана при более низкой температуре ( $110^{\circ}$ ). Начальный период реакции, когда стеарат кобальта находится в растворенном состоянии и претерпевает процесс валентных изменений, является периодом сильного ускорения реакции, и изучение именно этого периода представляет существенный интерес. На рис. 4 показаны кинетические кривые образования кетона, спирта и трехвалентного кобальта в начальный период реакции. Обращает на себя внимание резкое изменение скорости процесса в ходе его развития. Сначала реакция идет довольно быстро, но скоро замедляется и после продолжительного периода торможения снова ускоряется и достигает постоянной скорости. Исследование этих особенностей кинетики начального периода реакции привело к следующим результатам. Начальный период окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта включает в свой состав три

последовательные макроскопические стадии, отличающиеся друг от друга характером воздействия катализатора на реакцию.

Первая стадия представляет собой быструю и скоро затормаживающуюся реакцию индуцированного окисления. В ходе этой стадии двухвалентный кобальт окисляется в трехвалентный, причем переход индуцирует окисление циклогексана. Количества кетона и спирта, образующиеся в ходе первой стадии, соизмеримы с количеством образующегося трехвалентного кобальта (в 2—5 раз больше). Во всех опытах, где наблюдался быстрый начальный прирост

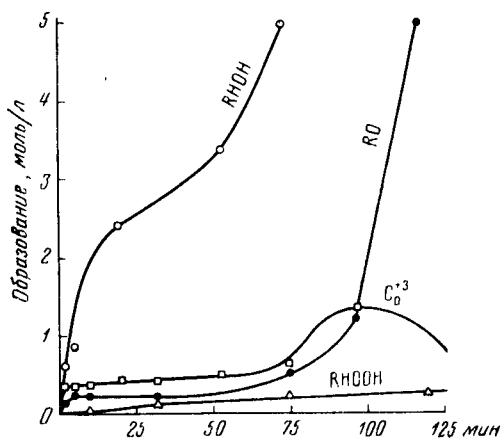
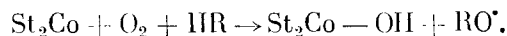
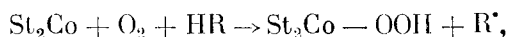


Рис. 4. Кинетические кривые образования продуктов окисления и трехвалентного кобальта в опыте при 110°, концентрация катализатора 0,02 мол. %

концентрации трехвалентного кобальта, одновременно происходило образование кетона и спирта. В опыте со стеаратом кобальта, содержащим кристаллизационную воду, отсутствовали как начальный прирост трехвалентного кобальта, так и рост концентраций продуктов окисления. Эти факты говорят о том, что именно переход кобальта в трехвалентное состояние в начале реакции индуцирует окисление циклогексана. Первая стадия тормозится продуктами окисления — водой, циклогексанолом. Она протекает только при введении стеарата кобальта в чистый циклогексан и не имеет места при повторном введении катализатора в окисленный циклогексан после осуществления первой стадии. Гидроперекись не образуется в первой стадии в заметных количествах и не играет в ней сколько-нибудь существенной роли. Эта стадия, по-видимому, является результатом взаимодействия двухвалентного кобальта с кислородом и углеводородом с образованием свободных радикалов, обуславливающих окисление. Возможно, что этой реакции предшествует образование межмолекулярного комплекса между стеаратом двухвалентного кобальта и кислородом.

Можно предложить следующие две элементарные реакции для объяснения первой стадии:



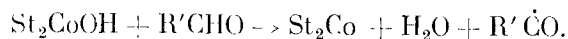
Торможение этой стадии объясняется тем, что образующиеся полярные продукты реакции дают комплексы с молекулами стеарата кобальта и сильно затрудняют иницирующую реакцию. Такое предположение подтверждается опытом с водным стеаратом кобальта, который не вызывает начальной стадии индуцированного окисления. Первая стадия сменяется второй стадией — стадией заторможенной реакции, в ходе которой кетон не образуется, образование спирта заторможено, кобальт очень медленно переходит в трехвалентное состояние. Опыты с разными концентрациями катализатора показали, что чем больше количество введенного катализатора, тем длиннее стадия торможения. Анализ на трехвалентный кобальт в этих опытах приводит к выводу, что торможение обусловлено двух-

валентного кобальта, одновременно происходило образование кетона и спирта. В опыте со стеаратом кобальта, содержащим кристаллизационную воду, отсутствовали как начальный прирост трехвалентного кобальта, так и рост концентраций продуктов окисления. Эти факты говорят о том, что именно переход кобальта в трехвалентное состояние в начале реакции индуцирует окисление циклогексана. Первая стадия тормозится продуктами окисления — водой, циклогексанолом. Она протекает только при введении стеарата кобальта в чистый циклогексан и не имеет места при повторном введении катализатора в окисленный циклогексан после осу-

валентным кобальтом, который не успел перейти в трехвалентный в первой стадии. Чем больше концентрация двухвалентного кобальта, тем длиннее стадия торможения. Если в ходе первой стадии весь кобальт переходит в трехвалентное состояние, то стадия торможения, естественно, не наступает. В опытах, где стадия торможения наблюдается, окончание этой стадии совпадает со временем перехода значительной части двухвалентного кобальта в трехвалентный.

Причиной торможения реакции является двухвалентный кобальт, который в первой стадии ускорял окисление. Этот на первый взгляд парадоксальный вывод подтверждается опытом с повторным введением стеарата кобальта в реагирующую смесь после окончания первой стадии. Такое введение дополнительного количества двухвалентного кобальта приводит к удлинению второй стадии. Торможение двухвалентным кобальтом обусловлено тем, что он имеет один неспаренный электрон и может реагировать со свободными радикалами, обрывая цепи. В ходе первой иницирующей стадии он иницирует и обрывает цепи. Количество продуктов окисления, образующихся в первой стадии, всего в несколько раз больше количества образующегося трехвалентного кобальта, т. е. цепи в первой стадии очень коротки. Когда иницирование прекращается из-за влияния продуктов окисления, двухвалентный кобальт только обрывает цепи, ингибируя окисление. Трехвалентный кобальт, образовавшийся в первой стадии, наоборот, катализирует реакцию.

Переход примерно половины количества двухвалентного кобальта в трехвалентный приводит к ускорению реакции. Наступает третья стадия — стадия развившейся реакции, когда катализатор ускоряет процесс, и это ускорение вызвано взаимодействием кобальта в его различных валентных состояниях с продуктами окисления. В ходе этой стадии трехвалентный кобальт проходит через максимум и восстанавливается в двухвалентный, что связано с появлением в окисляющемся циклогексане полуальдегида адипиновой кислоты. Появляется гидроперекись циклогексила. Иницирование цепей катализатором на этой стадии реакции, по-видимому, осуществляется последовательными элементарными актами:



С появлением адипиновой кислоты кобальт начинает частично выпадать в осадок в виде адипата кобальта. Как видно из изложенного, воздействие стеарата кобальта на реакцию окисления циклогексана различно на различной стадии ее развития. В первой стадии двухвалентный кобальт, окисляясь в трехвалентный, индуцирует окисление циклогексана. Во второй стадии катализатором является трехвалентный кобальт, а двухвалентный кобальт тормозит окисление. На третьей стадии кобальт в обоих состояниях является катализатором, иницируя цепи. Двойственная роль двухвалентного кобальта в реальном процессе окисления циклогексана проявляется в том, что катализатор в последовательных стадиях развития процесса выполняет функции то положительного, то отрицательного катализатора. Интересно отметить, что торможение в образовании спирта кончается раньше, чем торможение в образовании кетона. Было установлено, что при определенной концентрации стеарата кобальта образование спирта во второй стадии не тормозится, а образование кетона заторможено. Это говорит о том, что во второй стадии катализированного окисления кетон и спирт образуются по двум параллельным

путям, и можно затормозить образование одного продукта, не тормозя образование другого, т. е. проводить селективное окисление циклогексана. Однако такое регулирование происходит в области малых концентраций.

#### ВЫВОДЫ

1. Соли кобальта в реакции окисления обрывают и иницируют цепи, причем соотношение между этими функциями существенно меняется в ходе процесса окисления.

2. Преимущественное окисление циклогексана в циклогексанон можно осуществить, удалив катализатор из зоны развившейся реакции, а направленное окисление циклогексана в циклогексанол происходит при низкой температуре в присутствии значительной концентрации двухвалентного кобальта, тормозящего окисление в кетон.

---



## О ДВОЙСТВЕННОЙ ФУНКЦИИ СТЕАРАТОВ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина и Н. М. Эмануэль*

*(Институт химической физики АН СССР)*

В более ранних наших работах [1—4] по кинетике окисления *n*-декана было установлено, что небольшие добавки солей кобальта и марганца в виде стеаратов и лауратов повышают скорость образования в этой реакции спиртов, карбонильных соединений, кислот, сложных эфиров. Наряду с этим было отмечено, что концентрация перекисей при окислении в присутствии этих солей значительно меньше, чем в некатализируемой реакции. В ходе реакции катализированного окисления отчетливо выявляется наличие по крайней мере двух макроскопических стадий.

В первой макроскопической стадии окисления металл катализатора переходит в высшее валентное состояние. Об этом можно непосредственно судить по изменению окраски деканового раствора, которая становится характерной для трехвалентных производных марганца и кобальта. Образовавшееся из катализатора промежуточное соединение дает в углеводороде устойчивые при комнатной температуре растворы. В ходе реакции интенсивность окраски раствора увеличивается и проходит через максимум. Одновременно в системе начинается выпадение осадка соли металла в исходном двухвалентном состоянии.

В результате этого металл полностью удаляется из раствора (в пределах обнаружимых количеств).

В то же время на кинетических кривых накопления продуктов окисления не наблюдается соответствующего резкого уменьшения скорости. Удаление осадка катализатора из декана путем фильтрования раствора также не сказывается на кинетике накопления устойчивых продуктов окисления (по крайней мере, в течение нескольких часов после фильтрования).

Представляло интерес сравнить эффективность каталитического действия для ряда соединений металлов как переменной, так и постоянной валентности. Эти исследования были начаты с изучения окисления *n*-декана в присутствии стеарата меди. Однако мы сразу столкнулись с тем фактом, что разные катализаторы изменяют не только скорость, но и весь характер процесса окисления.

Оказалось, что медь в концентрации 0,2 мол. % (с концентрациями такого порядка проводились предыдущие исследования по действию стеаратов кобальта и марганца на окисление декана) полностью подавляет развитие процесса. Так, например, при 125° окисление не начиналось спустя 15—16 час. В то же время в некатализируемом окислении при этой температуре продукты окисления обнаруживаются во вполне измери-

мых количествах уже спустя 2 часа. Наряду с этим стеарат меди, взятый в меньших концентрациях (например, 0,03%), приводит к отчетливому ускорению процесса по сравнению с некатализируемой реакцией. Таким образом, у стеарата меди было установлено наличие двух функций по отношению к процессу окисления *n*. декана — катализирующей и ингибирующей.

Настоящая работа была поставлена с целью сопоставить эти функции стеарата меди, выявить условия, в которых доминирующей является та или иная функция, а также установить, имеет ли место подобное явление с другими катализаторами (например, со стеаратом марганца) и на других углеводородах (изодекан). *n*. декан получался электролизом капроновокислого калия. Изодекан (2,7-диметилотан) получался бромированием изоамилового спирта смесью бромистоводородной и концентрированной серной кислот [5] и последующим превращением изоамилбромида в изодекан по реакции с металлическим натрием [6].

После очистки оба углеводорода перегонялись в вакууме. Катализаторы готовились в горячем водном растворе 4—5%-ного этилового спирта. Эквивалентные количества стеарата натрия и неорганической соли металла ( $\text{CuSO}_4$  или  $\text{MnCl}_2$ ) в виде водных растворов прибавлялись по каплям в водно-спиртовую среду. Выпавший осадок стеарата фильтровался на холоду, промывался горячей дистиллированной водой и сушился над хлористым кальцием в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Окисление проводилось в специальной окислительной ячейке [3], помещенной в термостат, при барботировании через слой декана кислорода со скоростью 1,5—1,75 л/час. Катализатор растворялся в декане в атмосфере азота при температуре опыта. При комнатной температуре стеараты меди и марганца в декане не растворимы. Концентрация катализатора варьировалась в пределах 0,01—0,2 мол. %.

По ходу окисления анализировались перекиси, карбонильные соединения, кислоты и двухвалентная медь. Кислоты определялись титрованием 0,1 *N* раствором спиртовой щелочи, карбонильные соединения — колориметрированием щелочного раствора 2,4-динитрофенилгидразонов [7].

Перекиси и двухвалентная медь определялись иодометрически. Для того чтобы медь не мешала определению перекисей, проба окисленного декана охлаждалась до комнатной температуры и отфильтровывалась от выпавшего осадка соли меди. Затем производился анализ фильтрата. Медь определялась только во время периода индукции, когда, как показывает анализ фильтрата, перекиси отсутствуют. При этом определение металла проводилось двумя параллельными способами, первый из которых давал количество двухвалентной меди, присутствующей в окисляющейся системе, второй — общее количество меди. Первый способ состоял в том, что 1 мл пробы, содержащей около 0,5 мг меди, добавлялся к 3 мл смеси  $\text{HCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 : 1) в среде углекислого газа и после прибавления 5 мл насыщенного раствора иодистого калия в метиловом спирте (0,6 г КJ) сразу проводилось титрование 0,005 *N* раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Вторым способом: при температуре водяной бани на воздухе медь переводилась из органической среды в водную 0,4 *N* раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так что  $\text{Cu}^{1+}$  окислялась до  $\text{Cu}^{2+}$ . После охлаждения раствора и добавления 0,6 г КJ проводилось титрование раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

При 125° в присутствии 0,2 мол. % стеарата двухвалентной меди окисление *n*. декана не начинается даже спустя 15 час. В некатализируемом окислении и тем более в присутствии катализаторов при этих условиях продукты окисления обнаруживаются уже спустя 2—3 часа после начала

окисления. При снижении концентрации стеарата меди до 0,03 мол. % после небольшого периода индукции (около 0,5—1 часа) начинается окисление, причем со скоростью, превосходящей скорость некатализируемого процесса.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления карбонильных соединений и кислот при окислении *n*. декана в присутствии 0,03 мол. % стеарата меди и чистого *n*. декана. Несмотря на то, что во время периода индукции мы не наблюдаем образования продуктов окисления, в системе идет макроскопическая стадия валентных превращений меди, как это показывают данные таблицы.

Валентные превращения  $\text{Cu}^{2+}$ 

Время, мин.	Количество $\text{Cu}^{2+}$	Общее количество Cu
	мл 0,005 N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
0	1,10	1,17
59	1,01	1,16
123	0,91	1,12

В то время как общее количество меди все время остается постоянным, количество двухвалентной меди уменьшается. К концу периода индукции около 20% меди переходит в одновалентную форму, причем окраска деканового раствора постепенно меняется с голубой на зеленую. С момента выхода реакции из периода индукции в системе появляется осадок соли металла. В результате выпадения этого осадка окисляющийся декан становится прозрачным и бесцветным. Очевидно, валентные изменения меди происходят в результате взаимодействия стеарата меди с промежуточными продуктами окисления *n*. декана (например, гидроперекисями). Это обеспечивает дополнительное, по сравнению с некатализируемым процессом, появление свободных радикалов, через которые протекает радикально-цепное окисление углеводов, чем и объясняется катализирующая функция стеарата меди.

Исследование кинетики окисления (по накоплению перекисей и карбонильных соединений) при разных концентрациях стеарата меди показало, что с ростом концентрации соли усиливается ее ингибирующая функция, т. е. растет период индукции. Так, в одной из проведенных серий опытов при увеличении концентрации стеарата меди от 0,03 до 0,055 мол. % период индукции увеличивается с 2 до 20 мин. (рис. 2). При этом величины периода индукции, отмеченного по кинетическим кривым перекисей и карбонильных соединений, совпадают для одной и той же концентрации стеарата меди. При дальнейшем увеличении концентрации стеарата

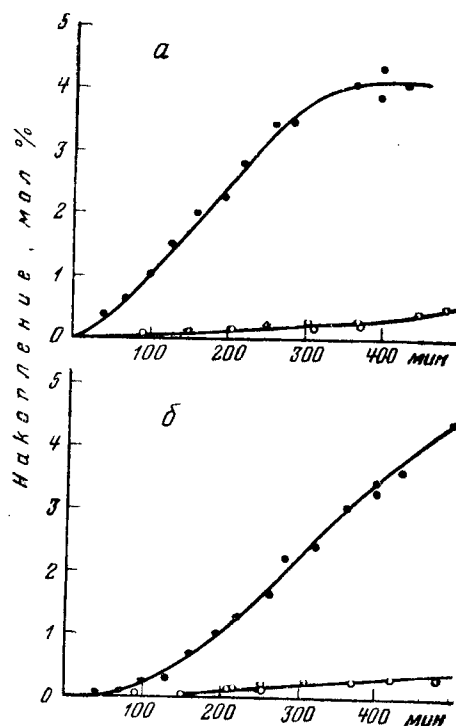


Рис. 1. Кинетические кривые накопления *a* — карбонильных соединений; *b* — кислот; (●) при окислении *n*. декана при 125° в присутствии 0,03 мол. %  $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{O})$  окисление *n*. декана без добавки стеарата меди

на 0,005 мол. % период индукции возрастает чрезвычайно резко (во всяком случае, делается большим 8 час.) (рис. 3).

В серии опытов с другой партией н. декана и  $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$  критическая концентрация стеарата меди, при которой наблюдается резкое возрастание периода индукции, равнялась 0,11%.

Таким образом, явление критической концентрации добавки стеарата меди выступает в разных сериях опытов вполне отчетливо. В то же

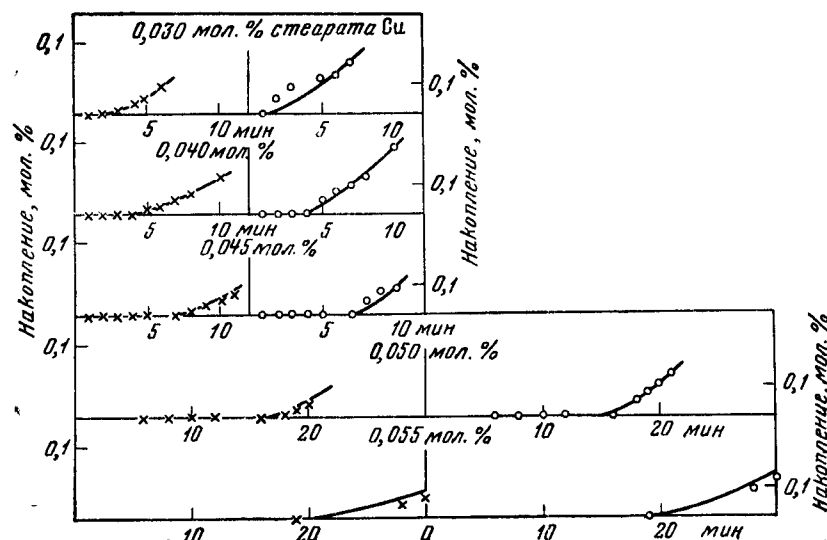


Рис. 2. Кинетические кривые накопления перекисей (×) и карбонильных соединений (○) в реакции окисления н. декана при разных концентрациях  $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ ;  $\gamma_{\text{O}_2}^{\text{P}} 1,40^{\circ}$

самое время численное значение критической концентрации при этом может несколько меняться. В отличие от н. декана, окисление изодекана в присутствии стеарата меди (рис. 4) идет без заметного периода индукции и проявляется лишь катализирующая функция соли. Правда, кинетические кривые были сняты нами лишь при концентрации стеарата 0,1 мол. % и не исключена возможность, что в случае изодекана эта величина еще очень далека от критической концентрации.

Чтобы установить, не имеют ли двойственной функции стеараты других металлов, нами была снята кинетика окисления н. декана при разных концентрациях стеарата марганца.

На рис. 5 приведены соответствующие кинетические кривые для карбонильных соединений. Как видно, и в этом случае наблюдается, хотя и не очень значительный, период индукции окисления, увеличивающийся с ростом концентрации стеарата марганца. Таким образом, и у стеарата марганца наряду с катализирующим проявляется и ингибирующее действие на процесс окисления.

При этом, как видно из рис. 6, аналогичная картина наблюдается и в случае окисления изодекана.

Таким образом, в случае окисления н. декана в присутствии стеарата меди мы сталкиваемся с явлением критической концентрации стеарата меди.

Представляет интерес выяснить, может ли это явление быть интерпретировано в рамках классических представлений о механизме окисления

углеводородов и роли солей металлов переменной валентности в этих процессах. При этом принята схема развития цепи через радикалы  $R^{\cdot}$  и  $RO_2^{\cdot}$  и разветвление цепи в результате реакции образующейся гид-

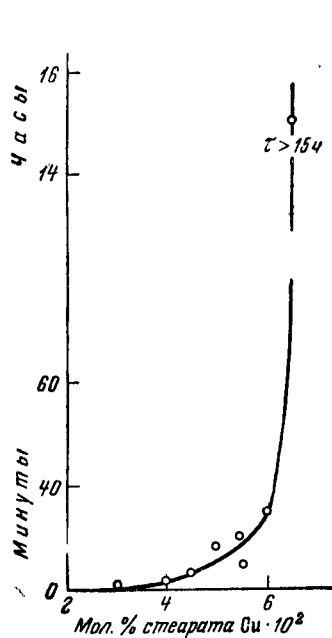


Рис. 3. Зависимость периода индукции ( $\tau$ ) реакции окисления н. декана от концентрации  $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ ;  $140^{\circ}$

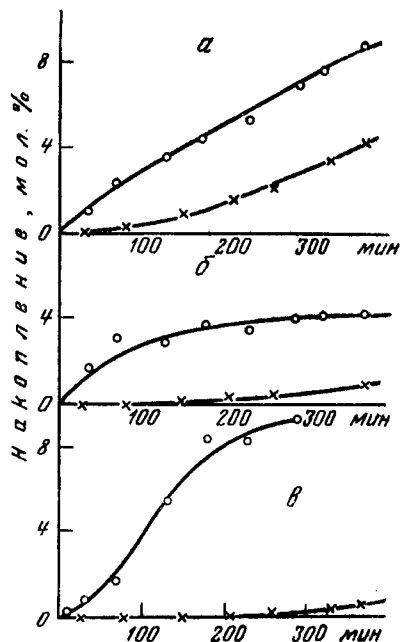
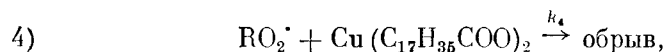
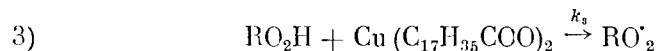


Рис. 4. Кинетические кривые накопления перекисей (а), карбонильных соединений (б), кислот (с) при окислении изодекана с добавкой 0,1 мол. %  $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$  (O) и без добавки (X);  $120^{\circ}$

роперекиси с металлом необходимо дополнить реакцией обрыва цепи на молекулах стеарата меди. Следовательно, мы будем исходить из схемы



где  $RH$  — углеводород;  $k_1, k_2, k_3, k_4$  — константы скорости элементарных актов.

Если принять постоянными концентрацию углеводорода и концентрацию стеарата меди (последнее не совсем точно, так как в периоде индукции заметная часть исходной соли восстанавливается) и считать квазистационарной концентрацию радикалов  $R^{\cdot}$ , то схема приводит

к системе двух линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами для концентрации  $RO_2$  и  $ROOH$ :

$$\frac{d [RO_2]}{dt} = w_0 + k_3 [M] [RO_2H] - k_4 [M] [RO_2],$$

$$\frac{d [RO_2H]}{dt} = k_2 [RO_2] [RH] - k_3 [M] [RO_2H],$$

где

$M$  — молекула  $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$ .

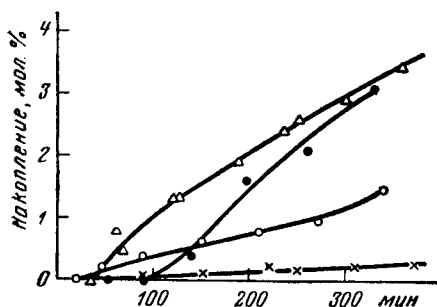


Рис. 5. Кинетические кривые накопления карбонильных соединений при окислении н. декана с добавкой 0,03 мол. %  $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$  (○); 0,10 мол. %  $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$  (△); 0,30 мол. %  $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$  (●); без добавки  $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$  (×); 125°

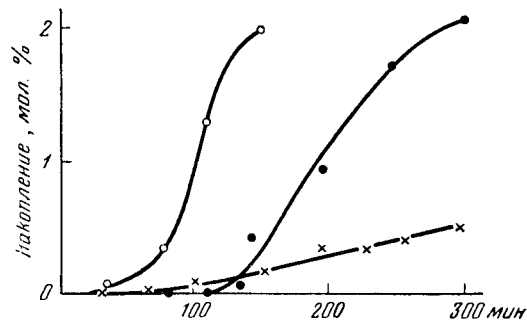


Рис. 6. Кинетические кривые накопления перекисей при окислении изодекана с добавкой 0,10 мол. %  $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$  (○); 0,30 мол. %  $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$  (●); без добавки (×); 110°

Случай, когда оба корня характеристического уравнения этой системы отрицательны, отвечает медленному стационарному развитию процесса, а когда один из корней положителен — автоускоренному процессу. Корни характеристического уравнения этой системы равны:

$$\varphi = -\frac{(k_3 + k_4) [M]}{2} \pm \sqrt{\frac{(k_3 + k_4)^2 [M]^2}{4} + k_2 k_3 [RH] [M] - k_3 k_4 [M]^2}.$$

Из этого выражения следует, что при  $[M] > \frac{k_2 [RH]}{k_4}$  оба корня отрицательны и мы будем иметь дело со стационарным крайне медленным процессом. Если  $[M] < \frac{k_2 [RH]}{k_4}$ , то развивается нестационарный автоускоренный процесс. Таким образом, действительно должна существовать критическая концентрация, отвечающая переходу от быстрого автоускоренного процесса с периодом индукции (его величина должна быть обратной пропорциональна  $\varphi$ ) к медленному окислению.

Величина критической концентрации  $[M]_{кр} = \frac{k_2 [RH]}{k_4}$  зависит от констант скоростей продолжения и обрыва цепи, т. е. зависит как от природы углеводорода, так и от природы катализатора, что и наблюдается на опыте.

## ВЫВОДЫ

1. При окислении н. декана в присутствии стеарата меди наряду с ростом скорости окисления увеличивается период индукции тем больший, чем выше концентрация стеарата меди. Аналогичное явление обнаружено в случае окисления н. декана в присутствии стеарата марганца.

2. Сделан вывод о наличии у стеаратов меди и марганца наряду с катализирующей функцией ингибирующей функции в реакции окисления н. декана.

3. Обнаружено существование критической концентрации стеарата меди в реакции окисления н. декана, выше которой окисление не начинается в течение многих часов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **99**, 415 (1954).
2. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **101**, 895 (1955).
3. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **29**, 710 (1955).
4. Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 665 (1956).
5. Синтезы органических препаратов, т. 1. М., ИЛ, 1953, стр. 108.
6. H. Grimshaw. Ber., **10**, 1602 (1877).
7. G. R. Larrin, L. S. Clark. Analyt. Chem., **23**, 541 (1951).

## ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ Н. ДЕКАНА В ХОДЕ РЕАКЦИИ

*З. К. Майзус, Л. Г. Привалова и Н. М. Эмануэль*  
(Институт химической физики АН СССР)

Окисление углеводородов в жидкой фазе, как это установлено в результате большого числа исследований [1], относится к классу реакций с вырожденными разветвлениями, теория которых была создана Н. Н. Семеновым в 1930 г. [2].

Экспериментальные факты, найденные в последнее время, не находят, однако, объяснения в рамках классических представлений теории и требуют ее дальнейшего развития. Одним из таких фактов является несоответствие между наблюдаемой на опыте скоростью окисления предельных углеводородов и скоростью, рассчитанной из общепринятой схемы окисления.

Согласно теории, скорость окисления в жидкой фазе при квадратичном обрыве цепей описывается уравнением

$$1) \quad w = \frac{k_2 [\text{RH}]}{\sqrt{k_5}} \sqrt{w_0 + w_{\text{разв}}} = \frac{k_2 [\text{RH}]}{\sqrt{k_5}} \sqrt{w_{\text{разв}}}$$

где  $k_2$  — константа скорости реакции  $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$ ;

$k_5$  — константа скорости рекомбинации радикалов  $\text{RO}_2$ ;

$w_{\text{разв}}$  — скорость разветвления цепей;

$w_0$  — скорость зарождения цепей.

Наблюдаемая на опыте скорость окисления н. декана не может быть описана этим уравнением с неизменными в течение всего процесса константами  $k_2$  и  $k_5$  и константой скорости разветвления. Не находят объяснения и некоторые другие закономерности процесса окисления н. декана, как, например, наблюдавшийся нами [3] факт уменьшения эффективной константы скорости распада гидроперекиси с увеличением глубины окисления, явление самоторможения процесса окисления на глубоких стадиях реакции [4] и ряд других явлений.

Наряду с этим наблюдаемые закономерности окисления н. декана в принципе могут быть объяснены, если предположить, что в результате изменения состава окисляющейся смеси по ходу реакций меняется также механизм окисления. Иными словами, изменяются также константы скоростей продолжения, разветвления и обрыва цепей. Поэтому необходимо знать, как изменяются эти величины в ходе окисления. Недавно мы методом ингибиторов показали, что при окислении н. декана константа скорости разветвления цепи в ходе процесса остается постоянной [5].

Исследование изменений в ходе реакции скорости продолжения цепи является задачей настоящей работы. Решение этой задачи требует изу-



чения истинной скорости образования гидроперекисей в ходе окисления *n*-декана, поскольку было показано [3], что гидроперекиси *n*-децила являются единственными первичными промежуточными продуктами реакции окисления.

Раздельное измерение скоростей образования и расходования промежуточного продукта в ходе сложной химической реакции может быть осуществлено кинетическим изотопным методом. Метод предусматривает введение в исходную смесь небольшого количества вещества, скорость превращения которого предполагается измерить, содержащего в своей молекуле «метку», т. е. радиоактивный атом (например,  $C^{14}$ ).

Однако для целей данной работы кинетический изотопный метод в таком оформлении практически неприменим. Дело в том, что при окислении образуется не одна индивидуальная гидроперекись, а смесь изомерных перекисей и, следовательно, введение лишь одного из этих изомеров не отражает истинной картины реакции. Синтезировать точно такую смесь гидроперекисей, которая образуется в условиях окисления, не представляется возможным.

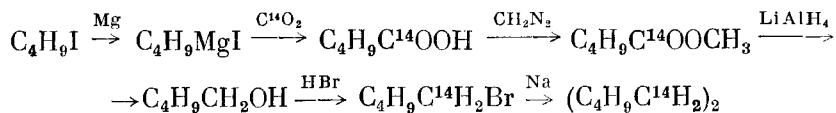
Поэтому мы остановились на том варианте изотопного кинетического метода, который основывается на добавках исходного углеводорода, содержащего радиоактивный атом не в начале реакции, а спустя некоторое время, после начала процесса [7]. К этому времени в реагирующей смеси уже успевают образоваться определенное количество продуктов реакции. Добавка меченого углеводорода приводит к тому, что весь присутствующий в системе углеводород становится радиоактивным и, следовательно, начиная с этого момента будут образовываться только меченые гидроперекиси с активностью, равной удельной активности углеводорода  $\alpha_0$ .

Неактивные гидроперекиси, накопившиеся в системе к моменту введения меченой добавки, будут далее разбавляться радиоактивными гидроперекисями, причем удельная активность гидроперекисей, выделяемых из продуктов реакции, будет по ходу реакции расти, стремясь в пределе к  $\alpha_0$ .

Кинетика роста удельной активности и кинетика накопления гидроперекисей позволяют по формулам изотопного кинетического метода рассчитать раздельно скорости образования и расходования гидроперекисей в процессе окисления.

В качестве радиоактивной добавки в настоящей работе использовался *n*-декан, содержащий два атома  $C^{14}$  в положении 5 и 6.

Схема синтеза меченого декана может быть представлена в виде ряда последовательных реакций:



Полученная карбонизацией магниидобутила валериановая кислота выделялась из раствора методом, описанным в работе [8], экстрагировалась эфиром и после отгонки эфира перегонялась в вакууме около  $60^\circ$ . Затем валериановая кислота при помощи газообразного диазометана [9] практически количественно переводилась в ее метиловый эфир, который восстанавливался далее до амиллового спирта алюмогидридлитием [10].

Полученный амилловый спирт бромировался смесью 48%-ной бромисто-водородной и концентрированной серной кислот. Бромид после очистки подвергался воздействию металлического натрия по реакции Вюрца, приводящей к образованию *n*-декана.

Методика кинетических измерений и функционального химического анализа проб, отбираемых по ходу процесса, описана в нашей предыдущей работе [11].

Введение меченого *n*. декана в реагирующую смесь, спустя некоторое время после начала реакции, производилось при помощи устройства для отбора пробы.

Для выделения гидроперекисей из сложной смеси продуктов окисления мы разработали специальную методику, взяв за основу способ, использованный в работе по окислению *n*. гептана [12].

Окисленный декан, отобранный непосредственно из реакционного сосуда, освобождался от кислот обработкой 5%-ным водным раствором поташа. Затем декан, содержащий оставшиеся нейтральные соединения и гидроперекиси, обрабатывался 10%-ным водным раствором NaOH для перевода гидроперекисей в их натриевые соли. Эта операция производилась на холоду при интенсивном встряхивании и повторялась три раза. Щелочные вытяжки по окончании операции выделения солей гидроперекисей тщательно промывались петролейным эфиром от увлекаемых нейтральных соединений. Потом водный щелочной слой подкислялся концентрированной серной кислотой (1,5—2,0 мл) в присутствии хлороформа (3 мл) при сильном встряхивании. При этом соли гидроперекисей превращались снова в свободные гидроперекиси, которые переходили из водного слоя в хлороформенный. Хлороформенный слой высушивался и переносился в кварцевую ампулу, из которой хлороформ отгонялся в вакууме. После отгонки хлороформа в ампуле оставались чистые гидроперекиси *n*. децила, которые подвергались сожжению в кварцевой трубке в атмосфере кислорода. Образующаяся CO<sub>2</sub> поглощалась баритовой водой и осадок BaCO<sub>3</sub> использовался для определения удельной активности гидроперекисей. Таким способом удавалось выделить 25—30% от всего количества гидроперекисей *n*. декана, находящихся в данной пробе.

Такое количество выделяющихся гидроперекисей является вполне достаточным для определения их удельной активности. В работах по окислению *n*. гептана [13] и *n*. декана [14] было показано, что при окислении насыщенных углеводородов с длинной углеродной цепочкой атака кислорода направляется равновероятно по всем вторичным углеродным атомам, т. е., что изомерные гидроперекиси образуются в этих условиях приблизительно в одинаковых количествах. В соответствии с этим удельная активность всех образующихся гидроперекисей будет одна и та же. Следовательно, если даже предположить, что при обработке щелочью выделяются соли не всех, а лишь одной или нескольких изомерных гидроперекисей, то и в этом случае изменение удельной активности выделенных гидроперекисей может служить количественной характеристикой процесса образования гидроперекисей.

Удельная активность исходного углеводорода определялась путем сожжения пробы, отобранной из реакционного сосуда и тщательно очищенной от продуктов окисления многократной обработкой серной кислотой.

Для проверки чистоты выделения гидроперекисей были поставлены специальные опыты с добавками к неактивному окисленному декану, из которого выделялись гидроперекиси (также не радиоактивные) деканона-2, деканола-2 и *n*. декана, меченных C<sup>14</sup>. После всех операций по выделению и сожжению гидроперекисей полученные осадки BaCO<sub>3</sub> оказались совершенно неактивными, что свидетельствует о том, что разработанная нами методика выделения гидроперекисей обеспечивает возможность получения их в чистом виде, не содержащими никаких других продуктов окисления *n*. декана.

Скорости образования и расходования гидроперекисей в процессе окисления *n*. декана измерялись при 140° и скорости подачи кислорода 1,6 л/час. Меченный C<sup>14</sup> *n*. декан вводился в реагирующую смесь через 100 мин. после начала окисления. Как видно из кинетической кривой накопления гидроперекисей (рис. 1, кривая I), к этому времени в реаги-

рующей смеси уже успевает образоваться значительное количество гидроперекисей.

Изменение удельной активности гидроперекисей, образующихся в реакции окисления н. декана, начиная с момента введения меченого углеводорода, приведено на рис. 2 (кривая 1). Как видно из этой кривой, удельная активность гидроперекисей в ходе реакции непрерывно возрастает и уже через 150 мин. после введения добавки приближается к своему пределу — удельной активности н. декана.

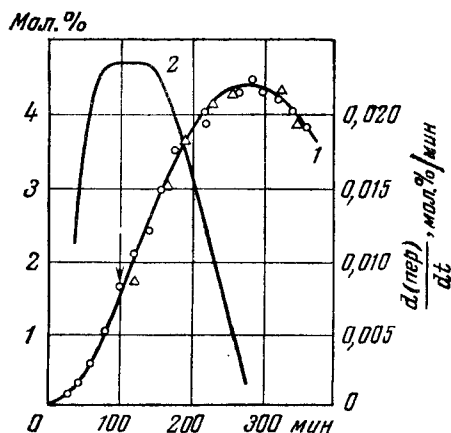


Рис. 1. Кинетическая кривая накопления гидроперекисей (1) и ее дифференциальная кривая (2) в реакции окисления н. декана при 140°C.

Время введения радиоактивной добавки обозначено стрелкой

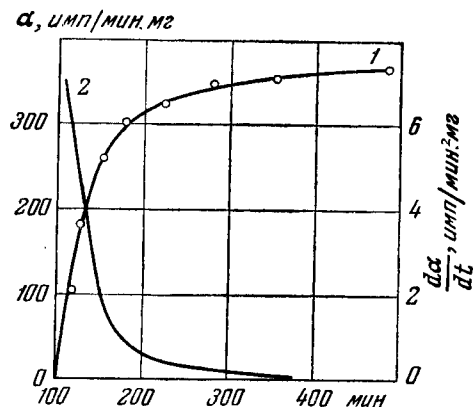


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения удельной активности гидроперекиси (1) и ее дифференциальная кривая (2) в реакции окисления н. декана при 140°C.

Такое быстрое нарастание удельной активности свидетельствует о том, что гидроперекиси в системе образуются и расходуются с большими скоростями. Кривая 2 рис. 2 характеризует скорость нарастания удельной активности гидроперекисей в процессе окисления.

Полученные результаты позволяют по формулам изотопного кинетического метода вычислить скорость образования гидроперекисей в процессе окисления н. декана:

$$2) \quad w_{\text{обр}} = \frac{C}{\alpha_0 - \alpha_t} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$$

и скорость расходования гидроперекисей

$$3) \quad w_{\text{расх}} = w_{\text{обр}} - \frac{dC}{dt}$$

Изменение величин  $w_{\text{обр}}$  и  $w_{\text{расх}}$  по ходу реакции окисления н. декана показано на рис. 3.

Скорости образования и расходования гидроперекисей в начале реакции постепенно увеличиваются, затем достигают некоторой максимальной величины, после чего наблюдается спад скоростей.

Максимум скоростей образования и расходования гидроперекисей отвечает относительно небольшой глубине реакции и такому времени, при котором абсолютное количество гидроперекисей, ответственных за вырожденные разветвления [5] в процессе окисления, еще растет.

Необычный характер этих кривых прямо показывает, что здесь мы имеем дело с явлением несоответствия между опытом и классическими представлениями цепной теории.

В самом деле, если скорость накопления гидроперекисей в системе выразить как разность между скоростью образования и скоростью расходования гидроперекисей

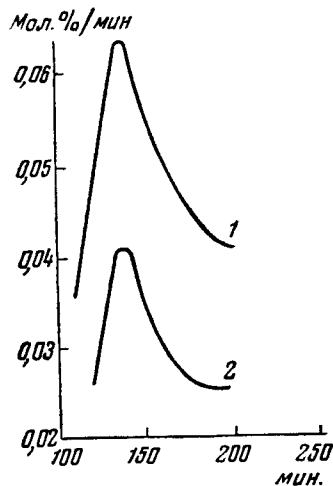


Рис. 3. Кинетические кривые скорости образования (1) и скорости расходования (2) гидроперекисей в реакции окисления *n*-декана при 140°C

Добавка меченого *n*-декана вводится через 100 мин. после начала окисления *n*-декана

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \frac{k_2[\text{RH}]}{\sqrt{k_5}} \sqrt{w_{\text{разв}}} - k_4[\text{ROOH}]$$

или

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k \sqrt{[\text{ROOH}]} - k_4[\text{ROOH}]$$

и затем перейти к безразмерным величинам

$$[\text{ROOH}] = a\eta \quad \text{и} \quad t = b\tau,$$

то скорость накопления гидроперекисей может быть выражена как:

$$4) \quad \frac{d\eta}{d\tau} = \sqrt{\eta} - \eta$$

Интегрируя это уравнение, получаем в безразмерных координатах выражение для скорости образования гидроперекиси

$$5) \quad \sqrt{\eta} = (1 - e^{-\tau/2})$$

и для скорости расходования гидроперекиси

$$6) \quad \eta = (1 - e^{-\tau/2})^2.$$

Теоретические кинетические кривые, построенные по формулам (5) и (6) (рис. 4), показывают, как должны были бы изменяться скорости образования (кривая 1), расходования (кривая 2) и накопления (кривая 3) гидроперекисей, если бы процесс окисления *n*-декана протекал бы по классической цепной схеме с вырожденными разветвлениями цепей. В этом случае скорости образования и расходования гидроперекисей должны были бы непрерывно увеличиваться, стремясь к стационарной величине, и лишь при достаточно больших глубинах реакции должно было бы намечаться уменьшение скорости реакции, связанное с израсходованием исходного углеводорода.

Таким образом, мы имеем здесь прямое экспериментальное доказательство факта изменения механизма реакции в ходе процесса окисления *n*-декана.

Как уже указывалось, одной из причин этого явления может быть изменение эффективной константы скорости продолжения цепи по мере увеличения глубины окисления. Количественная оценка величины этой эффективной константы может быть получена при совместном рассмотрении результатов настоящей работы и данных по скорости разветвления, измеренной методом ингибиторов [5].

Если в формуле (1) принять, что константа рекомбинации перекисных радикалов  $\sqrt{k_5}$  в процессе окисления меняется незначительно (а это вполне вероятно, так как рекомбинация радикалов идет без энергии активации и с близкими для разных радикалов стерическими факторами),

то отношение скоростей  $\frac{w}{w_{\text{разв}}}$  будет характеризовать эффективную константу скорости реакции продолжения цепи  $\Sigma k_{2i} [\text{R}_i\text{H}]$ , где индекс *i* относится к разным продуктам реакции.

Изменение величины отношения  $w/\sqrt{w_{\text{разв}}}$  при окислении н. декана (рис. 5) свидетельствует о том, что эффективная константа скорости продолжения цепи не является в ходе процесса постоянной, а меняется весьма значительно: сначала нарастает, проходит через максимум и затем падает. Это подтверждает предположение о том, что изменение брутто-механизма окисления по мере углубления процесса связано с изменением эффективной константы скорости реакции продолжения цепи.

В качестве одного из возможных объяснений изменения механизма процесса по его ходу может быть принято предположение об изменении активносит радикалов в ходе процесса, рассмотренное в работах [15, 16]. В ходе реакции окисления н. декана образуются кислородсодержащие продукты, спирты, карбонильные соединения, кислоты и эфиры. Реакция  $\text{RO}_2$  с продуктами окисления может конкурировать с основной реакцией продолжения цепи, так как эти вещества более реакционноспособны (имеют менее прочную связь  $\text{C}-\text{H}$ ), чем исходный углеводород.

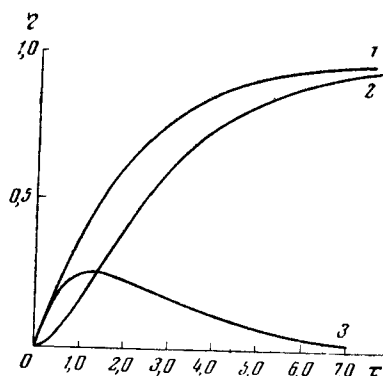


Рис. 4. Кинетические кривые скорости образования (1), скорости расходования (2) и скорости накопления гидроперекисей (3), рассчитанные из цепной схемы окисления углеводородов с вырожденным разветвлением.

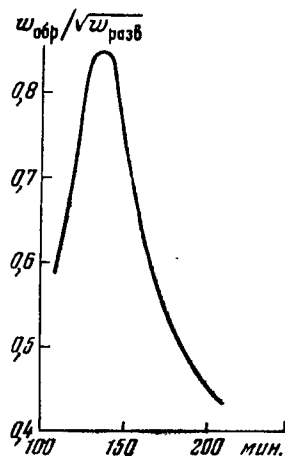


Рис. 5. Изменение эффективной константы скорости реакции продолжения цепи в ходе окисления н. декана при  $140^\circ\text{C}$

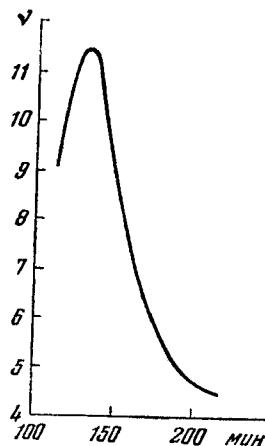


Рис. 6. Кинетическая кривая изменения длины цепи в реакции окисления н. декана при  $140^\circ\text{C}$ .

Следовательно, даже при относительно небольшой концентрации продуктов реакции в реагирующей смеси может наблюдаться существенное ускорение процесса. Такая точка зрения помогает понять наблюдающееся на опыте увеличение эффективной константы скорости продолжения цепи на относительно ранних стадиях реакции.

Наступающее затем уменьшение величины эффективной константы может быть объяснено тем, что новые радикалы, возникающие при взаи-

модействии  $RO_2'$  с продуктами окисления, оказываются менее активными, чем радикалы  $RO_2'$ , и суммарная скорость цепного разветвленного процесса окисления падает.

Таким образом, на основании полученных нами данных может быть сделан вывод, что изменение кинетики окисления *n*. декана обусловлено изменением кинетики реакции продолжения цепи.

Найденные значения скоростей реакции образования гидроперекисей *n*. декана в процессе окисления *n*. декана позволяют также вычислить длину цепи в этой реакции. На рис. 6 приведено изменение длины цепи при окислении *n*. декана при  $140^\circ$ .

Наблюдавшееся нами изменение истинной скорости расходования гидроперекисей и несоответствие между экспериментальными и теоретическими кривыми для  $w_{расх}$  в процессе окисления указывают также и на сложность процесса распада гидроперекисей в реальных условиях окисления *n*. декана.

Более детально этот вопрос будет рассматриваться в наших дальнейших исследованиях.

### ВЫВОДЫ

1. Изотопным кинетическим методом определены истинные скорости образования и расходования гидроперекисей *n*. децила в процессе окисления *n*. декана и показано, что сложный характер изменения этих величин в ходе процесса окисления обусловлен изменением механизма процесса по мере увеличения глубины реакции.

2. На основании данных о скорости образования гидроперекисей и скорости разветвления, измеренной методом ингибиторов, оценена величина эффективной константы скорости реакции продолжения цепи. Показано что изменение механизма процесса окисления связано с изменением кинетики реакции продолжения цепи.

3. В качестве одного из возможных объяснений наблюдаемых явлений рассмотрено предположение об изменении активности радикалов, ведущих цепную реакцию, по мере накопления в реагирующей смеси кислородсодержащих продуктов окисления.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. химии, **26**, 417 (1957).
2. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
3. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **30**, 856 (1956).
4. Н. М. Эмануэль. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.
5. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, **123**, 123 (1958).
6. М. Б. Нейман. ЖФХ, **28**, 1235 (1954).
7. Н. Ф. Казанская, И. В. Березин. ЖФХ (в печати).
8. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, А. А. Баг, Л. М. Родионова, И. С. Самоукина, Н. В. Близняк. ДАН СССР, **88**, 297 (1953).
9. Л. К. Обухова. ЖАХ, **2**, 193 (1956).
10. Г. И. Феклисов. Изв. АН ОХН, № 4, 587 (1953).
11. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, **29**, 710 (1955).
12. W. Pritzkow, A. K. Müller. Ann. Chem., **597**, 107 (1955).
13. W. Pritzkow. Angew. Chem., **67**, 399 (1955).
14. J. Z. Venton, M. M. Wirth. Nature, **173**, 269 (1953).
15. Е. Т. Денисов. ЖФХ, **31**, 1481 (1957).
16. Н. С. Ениколопов. ДАН СССР, **112**, 93 (1957).

---

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова и Т. П. Андреева*  
(Институт нефти АН СССР)

Окисление парафиновых углеводородов в жидкой фазе является сложным химическим процессом и складывается из целого ряда параллельно и последовательно идущих реакций. В настоящее время является общепринятым положение о том, что окисление углеводородов до углекислого газа и воды протекает через промежуточное образование продуктов неполного окисления. В мягких условиях оказывается возможным в качестве основных продуктов окисления углеводородов получать ряд кислородсодержащих продуктов: перекиси, спирты, кетоны кислоты и др. Образование указанных соединений протекает в большинстве случаев с соизмеримыми скоростями и приводит к получению сложной смеси кислородсодержащих продуктов.

На основе представлений о стадийном характере процесса окисления в Институте нефти АН СССР был разработан синтез высших спиртов жирного ряда методом прямого окисления парафиновых углеводородов [1]. Направленность этого процесса обеспечивается присутствием в реакционной зоне борной кислоты и выбором условий проведения реакции. Данный процесс представляет большой практический и научный интерес. Впервые удалось фиксировать окисление углеводородов на одной из начальных стадий процесса — стадии образования спиртов.

В результате изучения указанного процесса, осуществляемого в присутствии борной кислоты, было установлено, что количество образующихся соединений с карбонильной и карбоксильной группами зависит от концентрации спиртов в зоне реакции. Высокий выход указанных выше соединений наблюдается в случае, когда скорость образования спиртов значительно превышает скорость этерификации их борной кислотой, так как при этом увеличивается концентрация свободных спиртов в зоне реакции. И наоборот, снижение концентрации спиртов в реакционной зоне позволяет снизить выход указанных выше побочных соединений и осуществить направленный процесс окисления углеводородов в спирты. Найденные закономерности показывают, что образование соединений, содержащих карбонильную и карбоксильную группы, происходит в значительной степени в ходе дальнейшего окисления образовавшихся в начальной стадии спиртов, а возможность изоляции реакции окисления углеводородов до спиртов подтверждают правильность представлений о стадийном характере процесса окисления. Однако общее представление о стадийном характере процесса окисления неизбежно ставит вопрос о выяснении химизма и механизма протекания отдельных стадий.

В основе современных представлений о механизме окисления лежит перекисная теория Баха — Энглера и представление о цепном характере окислительных процессов Н. Н. Семенова [2, 3]. Наиболее полно исследованы кинетика и механизм стадии образования перекисных соединений [4, 5]. Значительно меньше известно о дальнейших стадиях окисления. Имеются отдельные работы, посвященные выяснению последовательности образования отдельных стабильных продуктов окисления, а также попытки разобраться в механизме образования этих продуктов [6, 7].

В настоящее время нет единого мнения по вопросу о реакционной способности по отношению к кислороду углеродных атомов молекул парафиновых углеводородов; не решен окончательно вопрос, на какой стадии окисления начинается деструкция углеродного скелета молекулы парафиновых углеводородов. Далеко не полно изучен химический состав получающихся при окислении продуктов и зависимость состава и строения кислородсодержащих соединений от химического строения молекулы исходного углеводорода.

Изучение состава и строения гидроксилсодержащих соединений, образующихся в условиях направленного синтеза высших спиртов, методом прямого окисления парафиновых углеводородов может, по-видимому, дать ответ на некоторые вопросы, связанные с механизмом окислительных превращений углеводородов. С этой целью нами было проведено окисление ряда индивидуальных углеводородов и изучен состав полученных спиртов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Окисление углеводородов проводилось при нормальном давлении азото-кислородной смесью, содержащей 3,0—3,5% кислорода, и удельном расходе окисляющего газа 1000 л/кг·час. Количество добавляемой борной кислоты составляло 5% от исходного углеводорода. Температура реакции 165—170°, продолжительность — 4 часа.

Окисление велось в реакторе, представляющем собой стеклянный цилиндр диаметром 50 мм и высотой 250 мм с впаянной в нижнюю часть пористой пластинкой (фильтр № 1), через которую распределялся окисляющий газ. В верхней части реактора устанавливалась ловушка Дина с обратным холодильником. Реактор помещался в глицериновую баню, температура в которой регулировалась с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Углеводород, уносимый из реактора током газа и улавливаемый в ловушке Дина вместе с реакционной водой, отделялся от последней и присоединялся к оксидату. В полученном оксидате определялись кислотные, эфирные, гидроксильные и карбонильные числа. Анализируемая часть оксидата предварительно омылялась на кипящей водяной бане горячей водой, для разрушения борнокислых эфиров, и омыленный продукт высушивался над прокаленным сульфатом натрия.

Применяемые для окисления индивидуальные углеводороды были получены из широкой фракции гидрированного синтина путем ректификации в вакууме на колонке высокой эффективности.

#### ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА СПИРТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изучению были подвергнуты спирты, полученные окислением индивидуальных углеводородов. Характеристика последних приведена в табл. 1 и 2.



Окисление углеводородов проводилось в указанных выше условиях. Характеристика полученных оксидатов приведена в табл. 3.

Таблица 1

## Характеристика углеводородов

Нормальный углеводород	Эмпирическая формула	Экспериментально найденные величины			
		температура кипения, °С	<i>t</i> кристаллизации, °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Тридекан . . . . .	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	94,0—95,5 (5,2)	—	1,4256	0,7564
Тетрадекан . . . . .	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	107,5—109,5 (5,2)	—	1,4289	0,7638
Пентадекан . . . . .	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	112,3—114,3 (3,2)	8,7	1,4320	0,7686
Гексадекан . . . . .	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	105,5—105,7 ( 1 )	16,6	1,4344	0,7732

## Продолжение таблицы 1

Нормальный углеводород	Литературные данные			
	температура кипения, °С*	температура кристаллизации, °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Тридекан . . . . .	94,1 (5,2)	—	1,42560	0,7563
Тетрадекан . . . . .	108,5 (5,2)	—	1,42888	0,7630
Пентадекан . . . . .	112,9 (3,2)	10,0	1,43185	0,7684
Гексадекан . . . . .	105,5 ( 1 )	16,5—16,9 (18,09)	1,43449	0,7735

\* Расчет температур кипения при различных давлениях производился по формулам, предложенным М. Д. Тиличевым [8]; в скобках указано остаточное давление в мм рт. ст.

Таблица 2

## Элементарный анализ углеводородов

Углеводород	Навесна	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Пайдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
Пентадекан	3,005	9,345	4,050	84,87	15,08	84,91	15,09
	3,090	9,604	4,495	84,82	15,19		
Гексадекан	2,502	7,768	3,398	84,73	15,20	84,86	15,14
	2,590	8,045	3,537	84,77	15,28		

Приведенные выше данные показывают, что во всех случаях основным продуктом окисления индивидуальных углеводородов являются спирты (около 70%).

Для выяснения состава и строения спиртов последние были выделены из полученных оксидатов. Выделение спиртов проводилось следующим

Таблица 3

## Характеристика оксидатов

Нормальный углеводород	Экспериментально найденные величины					Распределение продуктов в оксидате, мол. %		
	кислотное число	эфирное число	карбонильное число	гидроксильное число	условная глубина окисления, м. моль/г	кислоты свободные и связанные	карбонильные соединения	спирты свободные и связанные
Тридекан . .	4,3	11,1	25,6	88,8	2,51	10,9	18,1	71,0
Тетрадекан .	5,0	8,0	30,9	91,4	2,56	9,2	21,3	69,5
Пентадекан .	5,1	11,0	28,3	81,1	2,45	12,4	20,6	67,0
Гексадекан .	5,7	12,6	28,0	94,4	2,74	11,9	18,2	69,9

образом. Находящиеся в оксидате спирты в виде борнокислых эфиров отделялись от основной массы непрореагировавшего углеводорода, кислот и карбонильных соединений путем отгонки последних в вакууме. Затем борнокислые эфиры разлагались горячей водой (на водяной бане) и полученный концентрат спиртов обрабатывался спиртовым раствором 0,1 N KOH (избыток ~5%) с целью разложения присутствующих в нем небольших количеств сложных эфиров. После отгонки этанола спирты перегонялись при остаточном давлении 1 мм рт.ст. Полученные этим путем спирты были повторно очищены через борнокислые эфиры, высушены над прокаленным сульфатом натрия и разогнаны в вакууме. Результаты разгонок спиртов представлены в табл. 4—7.

Таблица 4

## Разгонка спиртов (21,9 г), полученных из н. тридекана

№ фракции	Температура кипения при 1 мм рт. ст., °C	Выход фракции		$n_D^{20}$
		г	%	
1	94,5—97,0	0,43	2,0	1,4408
2	97,0—98,0	11,53	52,7	1,4415
3	98,0—100,0	2,15	9,8	1,4422
4	100,0—120,0	2,00	9,1	1,4435
5	120,0—130,0	3,63	16,6	1,4480
Остаток	>130	1,25	5,7	1,4512
Потери	—	0,91	4,1	—

Таблица 5

## Разгонка спиртов, (18,81 г), полученных из н. тетрадекана

№ фракции	Температура кипения при 1 мм рт. ст., °C	Выход фракции		$n_D^{20}$
		г	%	
1	102,0—105,5	0,25	1,3	1,4435
2	105,5—107,0	9,50	50,5	1,4438
3	107,0—108,0	2,48	13,2	1,4441
4	108,0—130,0	1,05	5,6	1,4470
5	130,0—142,0	2,00	10,6	1,4486
Остаток	>142,0	2,23	11,8	—
Потери	—	1,3	7,0	—

Таблица 6

Разгонка спиртов (19,18 г), полученных из н. пентадекана

№ фракции	Температура кипения при 1 мм рт. ст., °C	Выход фракции		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
		г	%	
1	113,0—116,0	0,45	2,3	1,4443
2	116,0—117	8,35	43,6	1,4458
3	117,0—117,5	3,33	17,3	1,4460
4	117,5—133,0	1,03	5,4	1,4468
5	133,0—160,0	2,18	11,4	1,4523
Остаток	>160	2,92	15,2	—
Потери	—	0,92	4,8	—

Таблица 7

Разгонка и характеристика спиртов (82,7 г), полученных из н. гексадекана

№ фракции	Температура кипения при 1 мм рт. ст., °C	Выход фракции		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
		г	%	
1	122,0—125,0	4,40	5,3	1,4451
2	125,0—126,0	40,05	48,4	1,4473
3	126,0—126,8	7,55	9,1	1,4475
4	126,8—140,0	2,49	3,0	1,4491
5	140,0—175,0	23,50	28,4	1,4595
Остаток	>175,0	3,21	3,9	—
Потери	—	1,50	1,9	—

Приведенные выше данные показывают, что во всех случаях основная масса (около 60%) спиртов выкипает в узких температурных границах. Характеристика выделенных спиртов приведена в табл. 8.

Таблица 8

Характеристика выделенных спиртов, полученных окислением индивидуальных парафиновых углеводородов

Нормальный углеводород	Характеристика выделенных спиртов				Спирт	Температура кипения при 1 мм рт. ст., °C по литературным данным	гидроксильное число
	Температура кипения при 1 мм рт. ст., °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	карбонильное число	гидроксильное число			
Тридекан . . . . .	97,0—100,0	1,4415	0	273,4	Тридеканол	105,4	280,0
Тетрадекан . . . . .	104,5—108,0	1,4435	1,2	262,8	Тетрадеканол	114,8	261,0
Пентадекан . . . . .	116,0—117,5	1,4458	2,3	243,8	Пентадеканол	124,0	245,6
Гексадекан . . . . .	125,0—126,8	1,4473	4,8	229,5	Гексадеканол	133,0	231,3

Как можно видеть из приведенных данных (табл. 8), выделенные спирты по гидроксильным числам отвечают соответственно тридеканолу, тетрадеканолу, пентадеканолу и гексадеканолу и, следовательно, имеют то же число углеродных атомов в молекуле, что и соответствующий

исходный углеводород. Для доказательства этого положения было проведено исследование, предусматривающее превращение выделенных нами спиртов в углеводороды и сравнение их свойств с свойствами углеводородов, окислением которых эти спирты были получены.

Такого рода исследованию были подвергнуты спирты, полученные окислением *n*. гексадекана, для чего они были дегидратированы над алюмосиликатным катализатором в среде ксилола при температуре около 140°. Образовавшиеся при этом непредельные соединения были освобождены от растворителя путем отгонки последнего в вакууме, очищены от следов ксилола адсорбцией на силикагеле и перегнаны при 1 мм рт. ст. Выделенный углеводород имел иодное число 109,3. (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>·Выч. 113,0).

Очищенный таким образом олефин был прогидрирован в среде *n*. гептана над катализатором Ренея при 180 атм и 180°, *n*. гептан был отогнан и продукт перегнан в вакууме при 5 мм рт. ст., после чего в нем были определены рефракция, удельный вес, температура кристаллизации и элементарный состав (табл. 9).

Таблица 9

Характеристика углеводорода, полученного из спиртов

Физические константы	Углеводород, полученный из спиртов (продукта окисления <i>n</i> . гексадекана)	Исходный <i>n</i> . гексадекан	Элементарный анализ	Углеводород, полученный из спиртов (продукта окисления <i>n</i> . гексадекана)		Исходный <i>n</i> . гексадекан	
Температура кипения при 5 мм рт. ст., °C . . .	134,0—135,5	134,3—134,5	Навеска, мг	3,390	2,338	2,502	2,590
$n_D^{20}$ . . . . .	1,4350	1,4344	CO <sub>2</sub> , мг . . . .	10,530	7,260	7,768	8,045
$d_4^{20}$ . . . . .	0,7748	0,7732	H <sub>2</sub> O, мг . . . .	4,600	3,191	3,398	3,537
Температура кристаллизации, °C	16,3	16,6	C, % . . . . .	84,77	84,74	84,73	84,77
			H, % . . . . .	15,18	15,27	15,20	15,28

Сопоставление свойств углеводорода, полученного из спиртов, со свойствами исходного углеводорода показывает, что указанные углеводороды идентичны. Температура кристаллизации смеси этих углеводородов (в отношении 1 : 1) оказалась +16,4°. Отсутствие депрессии ткр. дополнительно подтверждает их идентичность.

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что при окислении *n*. парафиновых углеводородов молекулярным кислородом в жидкой фазе, в применяемых нами условиях, образуются преимущественно спирты, содержащие то же число углеродных атомов в молекуле, что и исходный углеводород с сохранением его структуры.

При определении содержания первичных и вторичных спиртов в исследуемом продукте мы встретились с большими трудностями. Попытка использовать для этой цели известные в литературе методы не привела к положительным результатам. Проверка этих методов на ряде индивидуальных спиртов с числом углеродных атомов в молекуле C<sub>8</sub> — C<sub>18</sub> и различным положением гидроксильной группы, а также их смесях, показала непригодность этих методов. Ошибки и расхождения при анализе достигали весьма больших величин. Это обстоятельство заставило нас провести специальное исследование по разработке метода количественного определения первичных и вторичных спиртов. Для решения

поставленной задачи мы использовали реакцию окисления спиртов хромовой кислотой в среде ледяной уксусной кислоты. В результате проведенного исследования удалось разработать метод, обеспечивающий определение первичных и вторичных спиртов с точностью до 5% [9].

Используя указанный метод для определения содержания первичных и вторичных спиртов в продуктах окисления вышеперечисленных индивидуальных углеводов, нами было установлено, что полученные при этом спирты представлены в основном (около 95%) вторичными спиртами.

Для решения вопроса о положении гидроксильной группы в исследуемых спиртах был применен один из химических методов исследования строения органических соединений — метод окисления спиртов двуххромовокислым калием в среде разбавленной серной кислоты [10]. При окислении первичных спиртов этим реагентом получаются карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода, что и в исходном спирте. При окислении же вторичных спиртов происходит разрыв углерод-углеродных связей по месту положения гидроксильной группы, в результате чего образуются карбоновые кислоты с меньшим числом углеродных атомов в молекуле.

Следовательно, по составу кислот, образующихся при окислении спиртов указанным реагентом, можно судить о положении гидроксильной группы в исследуемых спиртах. Данный метод был проверен на индивидуальных алифатических спиртах с различным заранее известным положением гидроксильной группы в молекуле [11]. Разделение полученных кислот проводилось ректификацией их метиловых эфиров с веществом — носителем. Выделенные кислоты идентифицировались по их серебряным солям.

Исследование состава кислот показало, что окисление спиртов, в принятых нами условиях, протекает в основном (на 90%) по месту положения гидроксильной группы.

Полученные экспериментальные данные дают основание утверждать, что принятый нами метод окисления спиртов двуххромовокислым калием в среде разбавленной серной кислоты с последующим выделением и идентификацией кислот, образующихся при окислении, может быть использован при установлении положения гидроксильной группы в спиртах.

Исследованию описанным выше методом была подвергнута основная фракция спиртов, полученных окислением *n*-гексадекана.

Общий выход кислот составил 96% от выделенных продуктов реакции. Разгонка метиловых эфиров этих кислот позволила выделить и идентифицировать следующие монокарбоновые кислоты: валериановую, капроновую, энантовую, каприловую, пеларгоновую, каприновую, ундекановую, лауриновую, тридекановую, миристиновую.

При этом было установлено, что указанные выше кислоты находятся практически в равных молярных соотношениях (табл. 10). Пальмитиновая кислота не была обнаружена. Состав водорастворимых кислот не приводится.

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что исследованная фракция спиртов представляет собой смесь вторичных *n*-гексадециловых спиртов, в которой возможные изомеры содержатся примерно в равных молярных количествах. Таким образом, впервые химическим методом установлено, что при окислении *n*-парафиновых углеводов в жидкой фазе образуются преимущественно вторичные спирты с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и исходный углеводород, представляющие собой смесь всех возможных изомеров. Не обнаружено заметного различия в реакционной способности по отношению к кисло-

Таблица 10

Распределение кислот полученных гексадеканолов продукта окисления  
н. гексадекана

Кислота	Распределение кислот			
	по температуре кипения метиловых эфиров		по содержанию серебра в серебряных солях	
	ммоли	%	ммоли	%
Валериановая $C_5H_{10}O_2$	3,52	8,0	3,29	7,5
Капроновая $C_6H_{12}O_2$	3,73	8,5	4,10	9,3
Энантовая $C_7H_{14}O_2$	5,11	11,5	5,02	11,3
Каприловая $C_8H_{16}O_2$	4,18	9,5	3,95	9,1
Пеларгоновая $C_9H_{18}O_2$	4,52	10,2	4,52	10,2
Каприновая $C_{10}H_{20}O_2$	4,49	10,2	5,42	12,2
Ундециловая $C_{11}H_{22}O_2$	4,52	10,3	4,20	9,5
Лауриновая $C_{12}H_{24}O_2$	4,17	9,5	4,50	10,2
Тридециловая $C_{13}H_{26}O_2$	4,16	9,4	5,20	11,6
Миристиновая $C_{14}H_{28}O_2$	4,83	10,9	3,90	8,9
Пентадециловая $C_{15}H_{30}O_2$	0,87	2,0	—	—

роду вторичных углеродных атомов молекул парафиновых углеводородов нормального строения. Это дает основание полагать, что в принятых нами условиях окисления реакционная способность по отношению к кислороду вторичных углеродных атомов молекулы высших парафиновых углеводородов нормального строения практически одинакова, что обуславливает образование в процессе окисления углеводородов всех возможных изомеров вторичных спиртов,

### ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования по изучению химического состава и строения спиртов, образующихся при окислении н. парафиновых углеводородов в условиях направленного синтеза спиртов, можно сделать некоторые общие выводы о механизме окислительных превращений углеводородов в жидкой фазе.

На начальной стадии окисления парафиновых углеводородов нормального строения — на стадии, приводящей к образованию спиртов — происходит деструкции молекулы исходного углеводорода. В результате окисления в принятых условиях образуются преимущественно вторичные спирты, представляющие смесь всех возможных изомеров с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и исходный углеводород.

Указанные изомеры спиртов образуются практически в равных молярных количествах. Это дает основание полагать, что реакционная

способность по отношению к кислороду вторичных углеродных атомов молекулы высших парафиновых углеводов нормального строения практически одинакова.

В продуктах окисления н. парафиновых углеводов практически отсутствуют первичные спирты с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и в исходном углеводороде, что объясняется, по-видимому, большей прочностью Н—Н-связи в метильной группе по сравнению с метиленовыми.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Башкиров. Химическая наука и промышленность, 1, 273 (1956).
2. Н. Н. Семенов. Сб. Проблемы окисления углеводов М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 13—39.
3. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954.
4. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
5. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Успехи химии, 26, 416 (1957).
6. W. Langenbeck, w. Pritzkow. Fette und seifen, 55, 435, 506 (1953).
7. Л. С. Варганиян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 30, 862 (1956).
8. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов. вып. 4. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953, стр. 311.
9. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева. Химия и технология топлива и масел, 2, № 4, 7 (1957).
10. I. Blau. Monnatsh., 26, 89 (1905); A. Franchimont., Th. Zincke. Annalen der Chemie und Pharmacie, 163, 193 (1872), A. Popoff. Ber., 5, 38 (1872); Liebigs Ann., 161, 285 (1872); G. Wagner. G. prakt. Chem., 44, 257 (1891); F. Kraft. Ber., 12, 1664 (1879); Ber., 15, 1687 (1882).
11. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева. Химия и технология топлива и масел, 3, № 6, 10 (1958).

## О КИНЕТИКЕ И ХИМИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ N. ГЕКСАДЕКАНА

*Б. К. Зейналов и В. С. Лейнах*

*(Институт химии Академии наук Азерб.ССР)*

В лаборатории окисления углеводородов Института химии АН Азербайджанской ССР проводится работа по изучению кинетики и химизма процессов жидкофазного окисления парафинистого дистиллята, получаемого при переработке мазутов в смазочные масла [1, 2]. Имеются огромные сырьевые ресурсы парафинистого дистиллята, до настоящего времени не нашедшие широкого применения в практике. По сравнению с нефтепродуктами, применяемыми в процессах окисления, парафинистый дистиллят является самым дешевым и доступным.

Однако несмотря на наличие многочисленных работ, посвященных процессам окисления реального нефтяного сырья (т. е. природных

*Окисление n. гексадекана*

загрузка, г	Режим окисления			Продолжи- тельность процесса, часы	Исследуемый продукт
	катали- затор, г	темпера- тура, °С	количество продуваемого воздуха, л/час		
100	—	150	840	10	Реакционная вода . . . . . Окисленный продукт . . . . . а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кис- лоты . . . . .
100	—	150	840	10	Реакционная вода . . . . . Окисленный продукт . . . . . а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кис- лоты . . . . .

\* Процент нерастворимых и растворимых в воде кислот дается в этой графе по отношению к омыляемым, процент неомыляемых и омыляемых — к окисленному продукту, процент реакционной воды и окисленного продукта — к исходному сырию.



углеводородных смесей), до настоящего времени недостаточно ясны кинетика и химизм протекания реакций окисления их в жидкой фазе.

По нашему мнению, одним из путей решения этого вопроса является изучение реакций окисления индивидуальных парафиновых и нафтеновых углеводородов и их смесей, в различных соотношениях входящих в состав парафинистого дистиллята. Для частичного заполнения этого пробела мы проводим работу по окислению индивидуальных парафиновых и нафтеновых углеводородов и их смесей в жидкой фазе применительно к промышленным условиям.

В настоящем сообщении излагаются результаты экспериментальной работы по исследованию кинетики и химизма реакции окисления нормального гексадекана в жидкой фазе в качестве модельной реакции для парафиновых углеводородов нормального строения. Результаты исследования и условия проведения опытов по окислению *n*-гексадекана в отсутствие катализаторов приведены в табл. 1.

Из данных этих опытов видно, что индивидуальный парафиновый углеводород нормального строения в отсутствие катализатора окисляется успешно [3]. Достаточно указать, что в условиях опытов после 10-часового окисления получается окисленный продукт, содержащий до 50% окиссоединений. Образование воды в больших количествах также указывает на интенсивность протекания реакций окисления. Наличие нерастворимых и растворимых в воде окиссоединений указывает как на глубокое протекание реакции, так и на изменение образовавшихся в начале реакции оксипродуктов.

После того, как была установлена степень окисляемости *n*-гексадекана без катализатора, работа продолжалась по изучению окисления

Т а б л и ц а 1

в отсутствие катализатора

Анализ продуктов						Суммарное количество получаемого продукта, г
выход, % к исходному сырью	выход *, %	кислотное число	число омыления	эфирное число	иодное число	
32,70	32,70	90,15	119,85	29,70	—	111,49
77,65	77,67	107,00	209,00	102,00	2,85	
38,25	49,30	—	—	—	—	
39,42	50,70	—	—	—	—	
24,95	63,70	—	—	—	—	109,93
14,47	36,60	—	—	—	—	
22,76	22,76	112,70	157,80	45,10	—	
85,50	85,50	87,00	161,75	74,75	2,16	
45,80	53,50	—	—	—	—	
39,70	46,50	—	—	—	—	
23,90	60,30	—	—	—	—	
15,80	39,70	—	—	—	—	

того же углеводорода кислородом воздуха в присутствии катализатора — нафтенов марганца и кальция.

Окисление *n*-гексадекана

№ опыта	Режим окисления					Исследуемый продукт
	загрузка, г	катализатор, г	температура, °С	количество продуваемого воздуха, л/час	продолжительность процесса, часы	
3	100	0,2	140	840	10	Реакционная вода . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . б) омыляемые . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . растворимые в во- де кислоты . . . .
4	100	0,6	140	840	10	Реакционная вода . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . б) омыляемые . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . растворимые в воде кислоты . . . . .
5	100	1,0	140	840	10	Реакционная вода . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . б) омыляемые . . . . нерастворимые в воде кислоты растворимые в воде кислоты . . . . .
10	100	1,4	140	840	10	Реакционная вода . . Дистилляты . . . . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . б) омыляемые . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . растворимые в воде кислоты . . . . .

\* См. примечание к табл. 1

Условия проведения опытов по каталитическому окислению *n*-гексадекана в присутствии нафтената марганца и результаты анализов полученных при этом продуктов приводятся в табл. 2.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. При каталитическом процессе окисления *n*-гексадекана имеет место более глубокое окисление, чем в отсутствие катализатора, причем каталитический процесс в отношении выхода окиссоединений более рентабелен. Так, например, при одинаковых условиях и сравнительно низкой

Таблица 2

в присутствии нафтената марганца

выход, % к исход- ному сырью	Анализ продуктов						Суммарное количество получаемых продуктов, г
	выход *, %	кислотное число	число омыления	эфирное число	подное число	ацетиль- ное число	
30,10	30,10	—	—	—	—	—	
91,93	91,93	92,20	194,10	101,90	2,54	—	
46,50	50,50	—	—	—	—	—	
45,43	49,50	—	—	—	—	—	
28,30	62,20	—	—	—	—	—	134,62
17,30	37,80	—	—	—	—	—	
25,45	25,45	212,00	270,30	58,30	—	—	
88,35	88,35	165,50	310,20	144,70	1,15	15,50	
27,65	31,30	—	—	—	—	—	
60,70	68,70	—	—	—	—	—	
28,55	52,50	240,20	291,80	51,60	5,15	—	
32,15	47,50	277,20	484,50	207,20	4,24	—	
41,75	41,75	181,80	226,00	44,20	—	—	
79,17	79,17	152,90	324,00	171,10	1,50	—	
22,70	28,70	—	—	—	—	—	
56,47	71,30	—	—	—	—	—	
30,60	54,10	—	—	—	—	—	
25,87	45,90	—	—	—	—	—	
14,30	14,30	200,83	263,80	62,97	—	—	
13,98	13,98	—	—	—	—	—	
86,45	86,45	100,50	221,50	121,00	1,02	51,85	
38,80	44,90	—	—	—	—	—	
47,65	55,10	—	—	—	—	—	
23,55	49,40	—	—	—	—	—	
24,10	50,60	—	—	—	—	—	

температуре удается получить окисленный продукт, содержащий около 72% оксисоединений.

2. При низкой концентрации катализаторов процесс окисления н.гексадекана протекает так же, как и в отсутствие катализатора, т. е. катализатор как возбудитель и усилитель реакции проявляет свое каталитическое воздействие при определенной концентрации.

3. По мере увеличения концентрации катализатора количество растворимых в воде оксисоединений увеличивается.

Условия проведения опытов по каталитическому окислению н. гексадекана в присутствии нафтената кальция и результаты анализов полученных при этом окисленных продуктов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

## Окисление н. гексадекана в присутствии нафтената кальция

загрузка, г	Режим окисления				Анализ окисленного продукта			
	катализатор, г	температура, °С	количество продуваемого воздуха, л/час	продолжительность процесса, часы	кислотное число	число омыления	эфирное число	содержание омыляемых в окисленном продукте, %
100	0,2	140	840	8	52,5	55,5	3,0	26,5
	0,6				63,5	64,3	0,8	36,5
	1,0				67,0	69,5	2,5	41,0
	1,4				67,8	72,0	4,2	44,2

Из данных этой таблицы можно сделать следующие выводы.

1. В присутствии нафтената кальция имеет место более глубокое окисление н. гексадекана, чем без катализатора, но менее глубокое, чем с нафтенатом марганца.

2. Нафтенат кальция в основном направляет процесс в сторону образования умеренных количеств свободных кислот с ничтожной примесью сложных эфиров.

Дальнейшее исследование было посвящено изучению влияния смеси (1 : 1) нафтенатов марганца и кальция на реакцию окисления н. гексадекана. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

## Окисление н. гексадекана в присутствии смеси нафтенатов марганца и кальция

загрузка, г	Режим окисления				Анализ окисленного продукта			
	смесь катализаторов, г	температура, °С	количество продуваемого воздуха, л/час	продолжительность процесса, часы	кислотное число	число омыления	эфирное число	содержание омыляемых в окисленном продукте, %
100	0,2	140	840	8	84,2	109,7	25,5	45,1
	0,6				105,2	118,3	13,1	53,3
	1,0				110,5	237,8	127,3	59,3

Из данных таблицы можно сделать следующие выводы.

1. Смесь нафтенатов марганца и кальция занимает промежуточное положение между нафтенатом марганца и нафтенатом кальция по каталитическому действию на реакцию образования омыляемых оксисоединений при окислении н. гексадекана.

2. С увеличением концентрации смеси катализаторов наблюдается плавное увеличение количества свободных карбоксильных групп, в то время как содержание сложных эфиров в окисленном продукте резко возрастает.

Таким образом, можно прийти к заключению, что активность исследованных катализаторов возрастает в следующем порядке:  $\text{нафтенат Ca} < \text{смесь нафтенатов} < \text{нафтенат Mn}$ . При этом максимальная активность этих катализаторов проявляется в интервале концентраций 0,6—1,0% к окисляемому углеводороду и при сравнительно низкой температуре.

Для выяснения влияния температуры на катализированную реакцию окисления *n*-гексадекана были поставлены три опыта в интервале температур 120—160°. Реакция окисления проводилась при одинаковых условиях лишь с изменением температуры. Режим отдельных опытов и результаты анализа продуктов реакции сведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что при 120° образуется только 3,7% окиссоединений от взятого углеводорода, при 140° — 60,7%, а при 160° — 46,23% и наблюдается осмоление и обугливание.

Таким образом, для получения нерастворимых и растворимых в воде органических кислот при окислении *n*-гексадекана следует вести реакцию в интервале 130—150°.

Интересно отметить, что по мере повышения температуры увеличиваются также и ацетильные и иодные числа, что указывает на интенсивное образование непредельных кислот и веществ, содержащих гидроксильные группы.

Для сравнения влияния температуры на катализированную и некатализированную реакции окисления *n*-гексадекана проводились опыты в интервале 120—160° как в отсутствие катализатора, так и с 0,6% нафтената марганца. Эталонном для сопоставления полученных данных служила концентрация непрореагировавшего углеводорода (неомыляемых веществ) в окисленном продукте.

Результаты этой серии опытов сведены в табл. 6.

Таким образом, температура различно влияет на катализированный и некатализированный процессы окисления. Это особенно заметно в интервале 130—150°. При высокой температуре над действием катализатора превалирует действие температуры.

Для выявления количества воздуха в процессах каталитического окисления *n*-гексадекана [3] были поставлены четыре опыта, переменным фактором в которых являлось лишь количество воздуха.

Условия опытов и результаты анализов приведены в табл. 7.

При уменьшении количества воздуха получается окисленный продукт с большим ацетильным числом, что показывает, что при слабом течении воздуха преимущественно получаются вещества, содержащие гидроксильные группы.

Для выяснения зависимости окисления *n*-гексадекана от времени [4] было поставлено восемь опытов продолжительностью от 2 до 16 час. с полной характеристикой образовавшихся продуктов.

Реакция проводилась при следующих условиях: температура — 140°; концентрация нафтената Mn — 0,6% к исходному сырью, количество продуваемого воздуха — 840 л/час и загрузка *n*-гексадекана — 100 г.

Результаты определения выходов окисленного продукта омыляемых, неомыляемых, растворимых, нерастворимых кислот, карбоновых и оксикислот, а также дистиллятов и реакционной воды при различной продолжительности окисления приводятся в табл. 8 и 9.

По мере увеличения продолжительности процесса окисления суммарное количество окиссоединений (омыляемых) увеличивается. Пропорционально этому уменьшается количество исходного окисляемого продукта. Падение выхода окисленного продукта объясняется улетучиванием из колонки низкокипящих продуктов.

Каталитическое окисление *n*-гексадекана

№ опыта	Режим окисления					Исследуемый продукт
	загрузка, г	катализатор, г	температура, °C	количество продуваемого воздуха, л/час	продолжительность процесса, часы	
6	100	0,6	120	840	10	Реакционная вода . . . Окисленный продукт а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кислоты . . . . .
4	100	0,6	140	840	10	Реакционная вода . . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кислоты . . . . .
7	100	0,6	160	840	9	Реакционная вода . . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кислоты . . . . .

\* См. примечание к табл. 1.

Следует отметить, что интенсивное образование оксисоединений имеет место главным образом в течение первых 10 час. окисления. Затем скорость их образования резко уменьшается и, в конечном счете, спустя

Таблица 6

Влияние температуры на катализированный и некатализированный процессы окисления *n*-гексадекана

Температура, °C	Концентрация неомыляемых, % к окисленному продукту	
	без катализатора	с 0,6% нафтената Mn
120	98,2	95,7
130	96,4	72,2
140	95,8	46,1
150	44,6	27,1
160	32,5	23,7

при различных температурах

Таблица 5

Анализ продуктов							Суммарное количество получаемых продуктов, г
выход, % к исходному сырью	выход *, %	кислотное число	число омыления	эфирное число	иодное число	ацетильное число	
0,00	0,00	—	—	—	—	—	84,70
84,70	84,70	7,30	20,40	13,10	0,71	4,80	
81,00	95,70	—	—	—	—	—	
3,70	4,30	—	—	—	—	—	
1,32	36,30	—	—	—	—	—	
2,38	63,70	—	—	—	—	—	
25,45	25,45	212,00	270,30	58,30	—	—	126,62
88,35	88,35	165,50	310,20	144,70	1,15	15,50	
27,65	31,30	—	—	—	—	—	
60,70	68,70	—	—	—	—	—	
28,55	52,50	240,20	291,80	51,60	5,15	—	
32,15	47,50	277,30	484,50	207,20	4,24	—	114,25
42,63	42,63	229,50	291,50	62,00	—	—	
60,58	60,58	162,50	370,30	207,80	10,88	46,60	
14,35	23,70	—	—	—	—	—	
46,23	76,30	—	—	—	—	—	
23,80	51,60	224,70	309,00	84,30	4,09	161,60	
22,43	48,40	250,50	530,20	279,70	5,48	—	

14 час. от начала окисления, количество окиссоединений достигает определенного уровня, который соответствует 46,6% по отношению к исходному сырью.

Таким образом, при окислении в принятых нами условиях достигается определенный предел окисления, при котором не более 50% исходного сырья превращается в окиссоединения, и дальнейшее продолжение процесса нецелесообразно.

Интересно отметить, что карбоновые кислоты, которые являются целевым продуктом реакции при избранных нами условиях, интенсивно образуются в течение 8 час., а спустя 12 час. окисления, составляют 22,8% по отношению к исходному продукту [5].

Оксикислоты появляются лишь после 10-часового окисления, причем наряду с этим начинает уменьшаться количество образующихся карбоновых кислот, что показывает, что оксикислоты образуются за счет дальнейшего окисления карбоновых кислот.

Характерно, что количество растворимых и нерастворимых кислот, возрастая в течение всего периода процесса окисления, остается почти равным, что наводит на мысль о том, что при окислении почти отсутствует деструкция.

## Влияние количества подаваемого воздуха

№ опыта	Режим окисления					Исследуемый продукт
	загрузка, г	катализатор, г	температура, °С	количество продуваемого воздуха, л/час	продолжительность процесса, часы	
8	100	0,6	140	1080	10	Реакционная вода . . . Окисленный продукт а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кислоты . . . . .
4	100	0,6	140	840	10	Реакционная вода . . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кислоты . . . . .
11	100	0,6	140	600	10	Реакционная вода . . . Дистилляты . . . . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кислоты . . . . .
9	100	0,6	140	360	10	Реакционная вода . . . Окисленный продукт: а) неомыляемые . . . . . б) омыляемые . . . . . нерастворимые в воде кислоты . . . . . растворимые в воде кислоты . . . . .

\* См. примечание к табл. 1.

Изменение физико-химических показателей полученных продуктов в зависимости от продолжительности процесса окисления приводится в табл. 10—12.

В окисленном продукте по мере увеличения продолжительности окисления растет концентрация кислот и сложных эфиров, неопределенных соединений, гидроксильных групп и карбонильных соединений, а содержание органических перекисей почти не изменяется.

Содержание свободных карбоксиллов и сложноэфирных группировок в окисленном продукте почти одинаково при любой продолжительности



Таблица 7

на окисление *n*-гексадекана

выход, % к исходному сырью	Анализ продуктов						Суммарное количество полученного продукта, г
	выход *, %	кислотное число	число омыления	эфирное число	подное число	апетиль- ное число	
9,53	* 9,53	199,50	250,40	50,90	—	—	111,93
88,78	88,78	136,00	294,70	158,70	2,82	1,40	
43,30	48,80	—	—	—	—	—	
45,48	51,20	—	—	—	—	—	
27,30	60,14	—	—	—	—	—	126,62
18,18	39,86	—	—	—	—	—	
25,45	25,45	212,00	270,30	58,30	—	—	
88,35	88,35	165,50	310,20	144,70	1,15	15,50	
27,65	31,30	—	—	—	—	—	
60,70	68,70	—	—	—	—	—	
28,55	52,50	240,20	291,80	51,60	5,15	—	
32,15	47,50	277,30	484,50	207,20	4,24	—	
6,75	6,75	254,00	386,25	132,25	—	—	108,51
14,23	14,23	—	—	—	—	—	
87,53	87,53	161,50	346,75	185,25	2,05	31,05	
36,55	41,75	—	—	—	—	—	
50,98	58,25	—	—	—	—	—	
22,75	44,55	—	—	—	—	—	
28,23	55,45	—	—	—	—	—	119,00
14,63	14,63	286,30	407,00	120,70	—	—	
93,45	93,45	107,70	224,00	116,30	2,23	37,30	
43,00	46,00	—	—	—	—	—	
50,45	54,00	—	—	—	—	—	
28,40	56,30	—	—	—	—	—	
22,05	43,70	—	—	—	—	—	

окисления. Этот факт свидетельствует о том, что приблизительно половина карбоновых кислот, образующихся в процессе окисления, превращается в сложные эфиры различных типов.

Следует также отметить, что вещества, содержащие гидроксильные группы, растворимые в воде и окисленном субстрате, образуются еще в начале реакции окисления, причем их суммарное количество, по мере продолжения окисления, увеличивается. В то же время вещества, содержащие гидроксильные группы и нерастворимые в бензине, которые условно принято называть «оксикислотами», образуются лишь после 12 час. окисления.

Таблица 8

## Изменение состава окисляемого продукта во времени

Продукты реакции	Время опыта, часы							
	2	4	6	8	10	12	14	16
	Выход, вес к исходному сырью							
Дистилляты . . . . .	0,19	0,20	0,87	1,17	1,77	1,92	3,65	4,05
Реакционная вода . . . . .	0,52	0,48	1,75	3,00	36,82	30,00	80,05	108,20
Окисленный продукт . . . . .	97,80	91,83	95,52	95,12	90,77	90,00	83,60	85,00
Неомыляемые . . . . .	82,10	70,20	74,05	58,40	55,10	46,05	37,00	38,85
Омыляемые . . . . .	15,70	21,63	21,47	36,72	35,67	43,95	46,60	46,15
Растворимые кислоты . . . . .	8,10	10,40	6,47	18,72	17,87	19,15	22,35	21,20
Нерастворимые кислоты	7,60	11,23	15,00	18,00	17,80	24,80	24,25	23,95
а) карбоновые кислоты	7,60	11,23	15,00	18,00	17,80	22,80	21,45	18,70
б) оксикислоты . . . . .	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,67	0,14

Таблица 9

## Изменение состава окисляемого продукта во времени

Продукты реакции	Время опыта, часы							
	2	4	6	8	10	12	14	16
	Выход %, %							
Неомыляемые . . . . .	84,10	76,60	77,65	61,30	60,80	51,20	44,30	46,20
Омыляемые . . . . .	15,90	23,40	22,35	38,70	39,20	48,80	55,70	53,80
Растворимые кислоты . . . . .	51,20	47,50	29,70	51,10	50,00	43,45	47,90	47,85
Нерастворимые кислоты	48,80	52,50	70,30	48,90	50,00	56,55	52,10	52,15
а) карбоновые кислоты	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	92,00	88,30	78,30
б) оксикислоты . . . . .	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	2,76	0,61

\* Процент карбоновых и оксикислот дается в этой таблице по отношению к нерастворимым кислотам, процент нерастворимых и растворимых кислот — к омыляемым, процент неомыляемых и омыляемых — к окисленному продукту.

Таблица 10

## Характеристика окисленного продукта в зависимости от продолжительности (процесса) окисления

Физико-химический показатель	Время окисления, часы							
	2	4	6	8	10	12	14	16
Выход, % к исходному сырью	97,80	91,83	95,52	95,12	90,77	90,00	83,60	85,00
Кислотные числа . . . . .	26,83	34,70	51,60	58,43	76,05	90,63	117,15	109,83
Числа омыления . . . . .	48,50	84,25	101,03	131,05	157,15	211,90	251,75	234,00
Эфирные числа . . . . .	21,65	49,55	49,43	72,62	81,10	121,27	134,60	124,77
Иодные числа . . . . .	0,29	0,31	1,36	1,09	2,31	2,35	2,85	1,71
Карбонильные соединения . . . . .	15,17	21,75	34,05	50,25	61,85	72,90	79,18	79,83
Перекисные числа . . . . .	0,64	0,86	0,53	1,05	1,24	0,36	0,63	0,32
Ацетильные числа . . . . .	33,13	26,47	40,02	33,93	43,50	39,63	86,90	81,08

Таблица 11

Характеристика неомыляемых в зависимости от продолжительности окисления

Физико-химический показатель	Время окисления, часы							
	2	4	6	8	10	12	14	16
Выход, % к исходному сырью	82,10	70,20	74,05	58,40	55,10	46,05	37,00	38,85
Выход, % к окисленному продукту . . . . .	84,10	76,60	77,65	61,30	60,80	51,20	44,30	46,20
Кислотные числа . . . . .	0,00	0,00	0,00	0,00	1,82	0,00	—	0,00
Числа омыления . . . . .	8,90	9,99	12,78	17,58	23,78	19,15	—	5,96
Эфирные числа . . . . .	8,90	9,99	12,78	17,58	21,96	19,15	—	5,96
Иодные числа . . . . .	2,08	2,03	2,41	2,91	2,54	3,85	—	6,88
Карбонильные соединения	17,90	23,58	29,05	29,35	38,18	37,63	—	41,99
Перекисные числа . . . . .	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	0,00	0,89	0,17
Ацетильные числа . . . . .	26,83	40,49	29,67	53,12	53,25	79,20	65,90	34,37

В неомыляемых почти отсутствуют свободные кислоты и перекисные соединения. Отсутствие последних объясняется тем, что содержащиеся в окисленном продукте устойчивые перекиси при разделении подвергаются омылению. Вместе с тем в неомыляемых имеется небольшое количество сложных эфиров. По-видимому, это те низкомолекулярные эфиры, которые хорошо растворимы в легком бензине.

Кроме того, неомыляемые содержат непредельные соединения и в значительных количествах вещества с гидроксильной группой и карбонильные соединения.

Отсутствие органических кислот и большое содержание нейтральных кислородных соединений (спирты, альдегиды и кетоны) показывает, что при отделении неокисленной части от окисленной путем экстракции петролейным эфиром помимо непрореагировавшего углеводорода извлекаются и указанные выше нейтральные кислородсодержащие вещества, а свободные кислоты отделяются полностью.

В течение 10 час. увеличивается содержание и свободных кислот и сложных эфиров, а потом кислотное число начинает уменьшаться за счет более интенсивного образования сложных эфиров. Характерно, что при этом величина коэффициентов омыления остается почти постоянной.

Карбоновые кислоты, образующиеся в начальном периоде окисления, имеют в своем составе интенсивно возрастающие количества соединений, содержащих карбонильные группы, что продолжается в течение 8 час. После этого наступает период сохранения более или менее постоянной концентрации этих соединений в карбоновых кислотах.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Изучение кинетической зависимости образования реакционной воды, кислот, сложных эфиров, непредельных, гидроксильных, карбонильных соединений и перекисей от времени показало, что по мере увеличения продолжительности жидкофазного окисления н. гексадекана в присутствии нафтената марганца в качестве катализатора растут количества образующихся окислительных соединений и реакционной воды, а количество оставшихся неокисленными углеводородов соответственно уменьшается. При этом интенсивное окисление имеет место в течение первых 10 час. реакции, а через 14 час. от начала окисления количество окислительных соединений достигает определенного предела (около 50% от исходного продукта).

Карбоновые кислоты интенсивно образуются в течение первых 8 час. процесса окисления. Что же касается образования оксикислот, нерастворимых в петролейном эфире, то оно происходит лишь после 10 час. окисления.

2. Принятый метод разделения продуктов реакции дает возможность полностью выделить образовавшиеся свободные кислоты.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ [5]

Здесь приводятся результаты исследования механизма образования и природы карбоновых кислот, получаемых при реакции окисления н. гексадекана в найденных нами оптимальных условиях.

Работа была начата с накопления карбоновых кислот, для чего было поставлено 18 опытов, причем продолжительность каждого опыта была 8 час., так как при этом образуются карбоновые кислоты с хорошими выходами.

Как известно, высокомолекулярные карбоновые кислоты разлагаются при перегонке, вследствие чего не удается их расфракционировать. На-

Таблица 12

Характеристика метиловых эфиров и бариевых солей кислот

№ фракции	Результаты исследования							Литературные данные				
	Выход, %	Температура кипения			Молекулярный вес по эквиваленту омыления	% Ва в бариевой соли выделенной кислоты (найден)	Метиловые эфиры					
		в вакууме		при 760 мм рт.ст., °C			название	температура кипения		Молекулярный вес	% Ва в бариевой соли данной кислоты (вычислено)	
		°C	остаточное давление, мм					°C	остаточное давление, мм			
1	2,4	40—55	5—4	175—200	160,3	33,0	Каприлат	194,6	760	158	32,4	
2	1,2	55—60	4	200—210	160,5	—						
3	3,9	60—65	4—3	210—225	166,3	—	Целаргонат	214	760	172	30,4	
4	2,4	65—70	3	225—230	168,8	29,1						
5	3,5	70—80	4	220—235	179,5	—	Капрат . .	226	760	186	28,6	
6	6,7	78—85	3	240—250	198,3	28,2						
7	5,5	80—100	3	245—270	192,8	—	Ундецилат	123	10	200	27,1	
8	6,3	100—110	3	270—280	194,0	—						
9	7,5	103—110	3—2,5	280—295	196,8	26,1						
10	6,3	110—120	2,5	295—305	206,5	—	Лаурат . .	141	15	214	25,6	
11	5,1	120—130	2,5	305—320	217,3	—						
12	5,5	130—135	2,5	320—325	215,3	24,8						
13	4,3	135—145	2,5	325—340	225,0	—	Тридецилат	—		228	24,3	
14	3,5	145—155	2,5	340—350	228,5	23,9						
15	4,7	155—170	4—5	340—350	234,0	—	Миристат	295	750	242	23,2	
16	3,9	170—180	5—6	350—355	228,5	22,9	»	156	7			
17	9,5	180—213	6—7	355—395	230,8	—						
Остаток	11,4	>213	7	>395	290,3	—						
Потери	6,4	—	—	—	—	—						

\* См. примечание к табл. 1

против, метиловые эфиры этих же карбоновых кислот, имея температуры кипения в среднем на 62° ниже, чем соответствующие кислоты, легко поддаются перегонке под вакуумом без разложения. Поэтому индивидуализация карбоновых кислот, полученных при каталитическом окислении *n*-гексадекана, была начата с получения их метиловых эфиров.

Получение метиловых эфиров производилось путем воздействия иодистого метила на серебряные соли карбоновых кислот [6].

Метиловые эфиры были разогнаны под вакуумом на узкие фракции и исследованы. Результаты идентификации их приводятся в табл. 12.

Сопоставление полученных данных с литературными показывает, что при окислении *n*-гексадекана в избранных нами условиях образуется ряд насыщенных кислот нормального строения с числом углеродных атомов 8—14, а именно, кислоты: каприловая, пеларгоновая, каприновая, ундециловая, лауриновая, тридециловая и миристиновая.

Наличие указанных выше кислот подтверждается также и определением процентного содержания бария в осажденных бариевых солях, синтезированных при окислении кислот, выделенных из некоторых фракций их метиловых эфиров.

#### ВЫВОДЫ

1. *n*-Гексадекан успешно окисляется при 150° и скорости пропускания воздуха 840 л/час без катализатора.

2. Активность исследованных катализаторов возрастает в следующем порядке; нафтенат кальция < смесь нафтенатов < нафтенат марганца (в интервале концентраций их от 0,6 до 1,0% к окисляемому углеводороду).

3. Реакцию окисления *n*-гексадекана для получения нерастворимых и растворимых в воде органических кислот следует вести в интервале 130—150°.

4. В результате проведенных опытов найдено, что для получения высокомолекулярных органических кислот оптимальным количеством воздуха является 720—960 л/час на 100 г гексадекана.

5. Интенсивное окисление имеет место в течение первых 10 час. реакции, причем карбоновые кислоты интенсивно образуются в течение 8 час. от начала реакции окисления, а образование оксикислот, нерастворимых в петролейном эфире, начинается еще через 2 часа за счет дальнейшего окисления карбоновых кислот.

6. Установлено наличие в продуктах реакции следующих семи карбоновых кислот: каприловой, пеларгоновой, каприновой, ундециловой, лауриновой, тридециловой и миристиновой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Зейналов, С. Г. Мамедова. Изв. АН Азерб. ССР, № 8, 63 (1952).
2. Б. К. Зейналов, С. Г. Мамедова. Изв. АН Азерб. ССР, № 10, 3 (1953).
3. Б. К. Зейналов, В. С. Лейках. Изв. АН Азерб. ССР, № 10, 3 (1954).
4. Б. К. Зейналов, В. С. Лейках. Изв. АН Азерб. ССР, № 9, 17 (1956).
5. Б. К. Зейналов, В. С. Лейках. Изв. АН Азерб. ССР, № 12, 37 (1956).
6. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия. М., ИЛ, 1949, стр. 165.

## ОКИСЛЕНИЕ ГЕКСЕНОВ

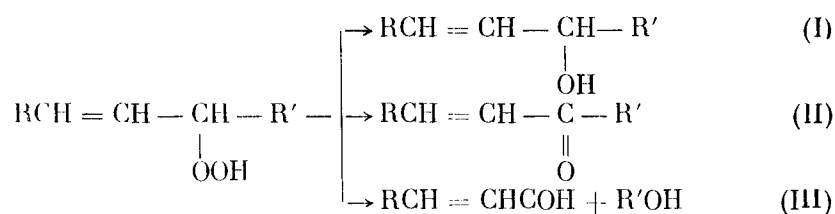
**И. Г. Сергеев** и **Л. А. Иванова**

(Научно-исследовательский институт синтетических спиртов  
и органических продуктов)

Общепризнано, что окисление ненасыщенных соединений в жидкой фазе протекает по цепному механизму через образование гидроперекисей. Экспериментально установлено, что при этом кислород присоединяется к метильной, метиленовой или метинной группе, находящейся в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи [1]. Такое направление присоединения объясняется тем обстоятельством, что вследствие взаимодействия электронов  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей водородные атомы этих групп являются более подвижными.

Помимо основной реакции, ведущей к образованию гидроперекиси непредельного соединения, имеют место вторичные реакции, ведущие к образованию различных продуктов с кислородсодержащими функциональными группами, как, например: эфиров, кетонов, альдегидов, спиртов кислот и др. [2].

Эти продукты реакции являются следствием вторичных превращений непредельной гидроперекиси. При разложении гидроперекиси могут образоваться спирты (I), карбонильные соединения (II) и некоторые продукты ее расщепления (III):



Относительные скорости вторичных реакций зависят главным образом от условий проведения процесса окисления, а также от структуры и характера окисляемого непредельного соединения.

Гидроперекись может также взаимодействовать с олефинами, особенно в присутствии кобальтового катализатора, давая перекиси [3], с ненасыщенными кетонами, давая перекиси кетонов [4], и с альдегидами, давая оксиперекиси [5]. Одновременно может иметь место окисление альдегидов в кислоты, ненасыщенных кетонов и спиртов в кетоспирты, многоатомные спирты и др., а также образование эфиров из спиртов и кислот.

Из продуктов окисления непредельных соединений были выделены их окиси, гликоли и эфиры гликолей [6].

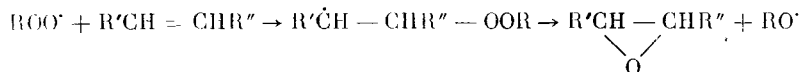
Эти соединения иногда являются основными продуктами окисления.

Было высказано предположение [7], что гликоли и окиси образуются через циклические перекиси:



Однако до сих пор такие циклические перекиси не были выделены.

Другой возможный вариант объяснения образования окисей заключается во взаимодействии гидроперекиси с молекулой олефина. Такой путь образования окисей может включать присоединение радикалов  $\text{ROO}\cdot$  к олефину с последующим расщеплением нового перекисного радикала, что схематично можно изобразить следующим образом:



Независимо от путей образования окисей, гликолей или эфиров гликолей, их наличие в реакционной массе обуславливает другие вторичные реакции, а именно: взаимодействие окисей с гидроперекисями, спиртами и кислотами, перегруппировки гликолей, их этерификация и т. п.

Такое многообразие возможных продуктов реакции иллюстрирует сложность проблемы изучения и объяснения процесса окисления олефинов.

Здесь мы не касаемся тех вторичных реакций, которые имеют место при очень жестких условиях окисления и связаны с разрывом углеродной цепи по месту двойной связи, или по связи  $\text{C} - \text{C}$ , образованной одним из углеродных атомов, соединенных с кислородом.

Однако, как показали наши исследования, путем подбора условий можно добиться определенной направленности процесса окисления олефинов, устранить или свести к минимуму большинство вторичных реакций.

Для окисления нами была использована узкая гексеновая фракция полимеров пропилена, полученная путем полимеризации последнего над фосфорнокислотным катализатором при  $200-220^\circ$ ,  $50 \text{ атм}$  и времени контакта 3 сек.

Такая фракция выкипала в пределах  $60-70^\circ$  и, как показали наши исследования, состояла главным образом из 2-метилпентена-2 и цис- и транс-3-метилпентенов-2. В качестве примесей в ней содержалось до 4% гексанов и некоторое количество других гексенов (2-метилпентен-1 и 2,3-диметилбутен-2).

Характеристика гексеновой фракции:  $n_D^{20}$  1,3997;  $d_4^{20}$  0,6894; MR 29,5;  $\Delta\text{MR}$  0,12.

Молекулярный вес: найдено — 84,96 и 86,02; вычислено — 84,16.

Окисление проводили на лабораторной металлической установке (периодического действия) при повышенном давлении ( $5-20 \text{ атм}$ ) в жидкой фазе. Реактор для окисления представлял собой полый цилиндр из нержавеющей стали. Хорошее распыление воздуха достигалось при помощи барботера, сделанного из стеклянного фильтра № 2. Воздух из баллона поступал через стеклянный фильтр в реактор для окисления, охлаждался в холодильнике водой, дросселировался, повторно охлаждался рассолом во избежание большого уноса олефинов и после этого выбрасывался в атмосферу через газовые часы.

В течение опыта через каждые час или два определяли количество гидроперекиси в реакционной массе и анализировали отходящий воздух на содержание кислорода и олефинов.

На основании ряда опытов было установлено, что оптимальными условиями окисления гексенов в гидроперекиси являются следующие: давление — 10—20 атм; температура — 80°; количество воздуха — 100 л/час на 1 кг гексена; количество катализатора — 3 мг на моль гексена. В качестве инициатора использовали гидроперекись изопропилбензола или гидроперекиси гексенов.

В указанных условиях окисление гексенов протекает со средней скоростью 1,5—1,8% гидроперекиси в час (не считая той гидроперекиси,

которая в процессе реакции подвергается термическому разложению). При времени реакции 10—12 час. олефины окисляются на 25—30% при содержании гидроперекиси в реакционной массе 15—20%.

Окисление гексенов под давлением позволяет практически избежать уноса олефинов с отходящим воздухом. Содержание кислорода в отходящем воздухе после индукционного периода, длящегося 2—4 часа, составляет 5—6%.

Температура реакции является очень чувствительным фактором, определяющим как скорость, так и направленность процесса окисления.

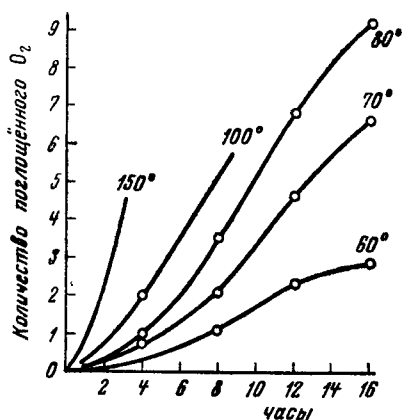


Рис. 1. Влияние температуры на скорость поглощения кислорода

моль олефина резко растет (рис. 1), время реакции для достижения конверсии олефинов до 30—40% сокращается (до 1,5—2,0 час. при 150°), но при этом также повышается термический распад гидроперекиси, что ведет к образованию чрезвычайно сложной смеси кислородсодержащих соединений.

При 150° содержание гидроперекиси в реакционной массе не превышало 0,5% при конверсии олефинов 30—40%. Продукты окисления состояли из спиртов, окисей, карбонильных соединений, эфиров, эпокси-спиртов, полуэфиров и полных эфиров гликолей, кислот и других соединений сложного состава. Отмечалось образование смол и значительных количеств воды.

Ниже 80° процесс окисления протекает в сторону образования гидроперекиси при очень небольшом удельном весе вторичных реакций, но при этом скорость окисления снижается (4,0% гидроперекиси за 12 час. при 60°). Поэтому наиболее благоприятными в отношении выходов гидроперекиси являются температуры 70—80°.

Количество катализатора также играет существенную роль в процессе окисления олефинов. В качестве такового нами был испытан резинат марганца в количестве от 2—3 мг на моль олефина до 0,25—0,5% от веса олефина. Опыты показали, что с увеличением количества резината марганца растет количество вступившего в реакцию кислорода (рис. 2), но одновременно увеличивается каталитический распад гидроперекиси и, следовательно, увеличивается количество вторичных продуктов.

На рис. 3 пунктирной линией показано то количество гидроперекиси,



которое должно было образоваться, судя по поглощенному кислороду. Сплошной линией показано то количество гидроперекиси, которое действительно содержалось в продуктах окисления. Как видно из этого рисунка, оптимальным количеством катализатора, при котором каталитический распад гидроперекиси не имеет большого распространения при условии удовлетворительной скорости окисления, является 2—3 мг на моль олефина.

Нами найдены условия превращения гидроперекисей гексенов в непредельные спирты. В качестве восстановителя мы применили сульфит

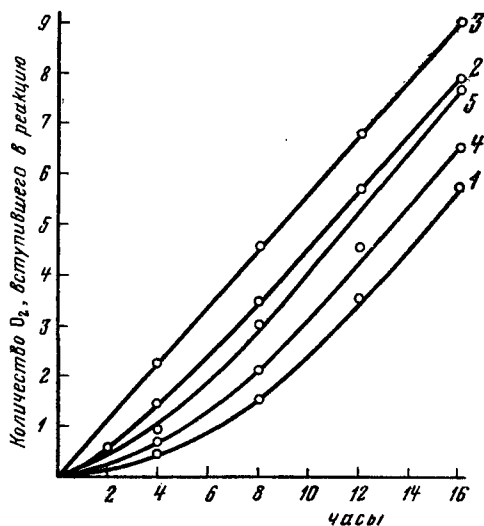


Рис. 2. Влияние количества катализатора на скорость поглощения кислорода

1 — 2 мг катализатора на 1 моль олефина; 2 — 0,25% катализатора от веса олефина; 3 — 0,5% катализатора от веса олефина; 4 — 3 мг катализатора на 1 моль олефина; 5 — 6 мг катализатора на 1 моль олефина

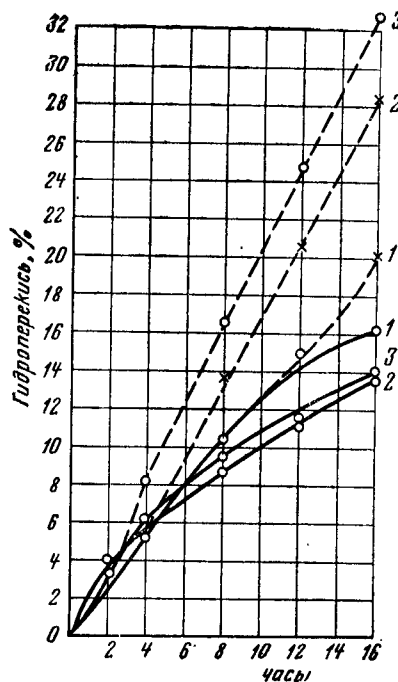


Рис. 3. Влияние количества катализатора на распад гидроперекиси

1 — 2 мг катализатора на 1 моль олефина; 2 — 0,25% катализатора от веса олефина; 3 — 0,5% катализатора от веса олефина

натрия в виде 15%-ного водного раствора. Разложение гидроперекиси осуществляли в реакционной массе, содержащей олефин, без предварительного концентрирования ее. Реакция протекает с хорошими выходами при 60—65° и энергичном перемешивании раствора сульфита натрия с реакционной массой в течение 3—4 час.

После разложения гидроперекисей и отгонки непрореагировавшего олефина получается оксидат (табл. 1).

Наши исследования в области окисления гексенов были направлены на получение спиртов. При температуре реакции не выше 80° содержание спиртов в продуктах окисления достигало 60%. Основными вторичными продуктами являлись окиси гексенов (до 25%).

Специальными опытами было установлено, что окиси гексенов, выкипающие в пределах 100—120°, при гидрировании в присутствии скелетного никеля (7—8% от веса окисей) с хорошими выходами превращаются во вторичные предельные спирты. Температура реакции — 50—80°, время — 4 часа, давление — 3—5 атм. В этих же условиях имеет место

количественное превращение непредельных спиртов в предельные, а также частичное превращение в спирты карбонильных соединений.

Таблица 1

Состав продуктов окисления

Продукты окисления, %	Температура, °С		
	80	95	150
Спирты C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ОН . . . . .	50—60	40—45	20—30
Окиси гексенов . . . . .	20—25	20—30	10—20
Сложные эфиры (в пересчете на C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ОСОСН <sub>3</sub> ) . . . . .	4—5	7—9	14—16
Кетоны + альдегиды . . . . .	3—5	5—6	5—6
Гликоли + другие высококипящие продукты . . . . .	8—12	15—25	30—50
Кислоты (остаются в водном слое) . . . . .	до 1	2—3	5—6

При гидрировании продуктов окисления, не содержащих гликолевой фракции, были получены предельные спирты C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ОН, причем содержание в продуктах гидрирования повысилось примерно на 20% за счет превращения окисей (табл. 2).

Таблица 2

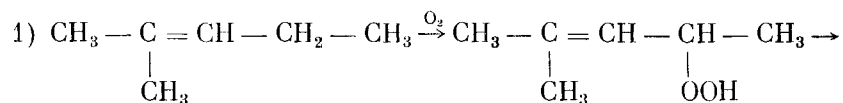
Состав продуктов гидрирования оксида

Компоненты	Состав продуктов окисления	
	до гидрирования	после гидрирования
Спирты C <sub>6</sub> , % . . . . .	59,3	80,8
Карбонильные соединения C <sub>6</sub> , %	8,0	5,43
Окиси C <sub>6</sub> , % . . . . .	29,4	12,0
Эфиры (в пересчете на C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ОСОСН <sub>3</sub> ), % . . . . .	3,3	0,35
Кислотное число . . . . .	0,0	4,7

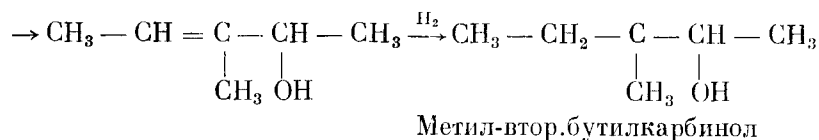
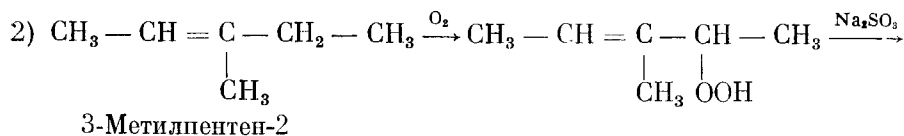
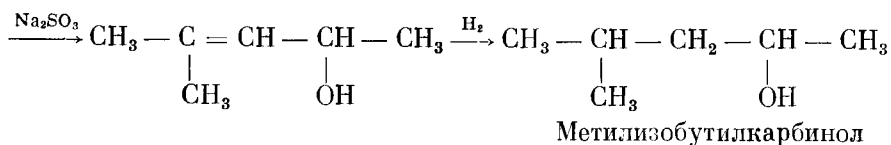
Бромное число до гидрирования равнялось 80, после гидрирования — 3,5.

Следовательно, реакция гидрирования позволяет значительно повысить выход спиртов (до 70—75% на прореагировавший олефин).

При окислении 2-метилпентена-2 и 3-метилпентенов-3 с последующим разложением образовавшихся гидроперекисей в непредельные спирты и гидрированием непредельных спиртов в предельные надо ожидать образование следующих вторичных спиртов:



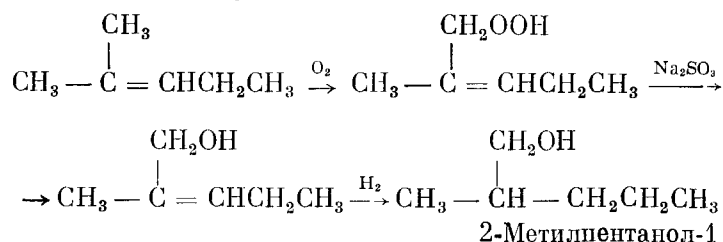
2-Метилпентен-2



Однако при окислении указанных третичных гексенов помимо вторичных спиртов образуются также в небольших количествах (20—30%) первичные спирты. По-видимому, воздействию кислорода подвергается также метильная группа, связанная с третичным атомом углерода у двойной связи.

Весьма вероятно, что связь С—Н в такой группе будет несколько слабее за счет индукционного эффекта, направленного от метильной группы к π-связи гексена.

Так, например, при окислении 2-метилпентена-2 первичные спирты могут получаться по следующей схеме:



На основании проведенных нами исследований можно сделать заключение, что процесс окисления олефинов может быть направлен на получение спиртов, являющихся ценными продуктами для нашей промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. R. Mitchell, J. R. Shelton. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 386 (1953).
2. E. G. Hawkins, D. C. Quin. *J. appl. Chem.*, 6, 1 (1956).
3. M. S. Kharasch, P. Pauson. *J. org. Chem.*, 18, 322 (1953).
4. Пат. США 2508256.
5. Пат. США 2537853.
6. E. J. Gasson, A. F. Millidge, G. R. Primavefi, W. Webfser, D. P. Young. *J. Chem. Soc.*, 1954, 2061; H. Schmidt. *Chem. Ber.*, 82, 11 (1949); пат. США 2497408, 1949. Пат. США 2600054.
7. D. S. Nogare, C. E. Bricker. *J. Org. Chem.*, 15, 1299 (1950).

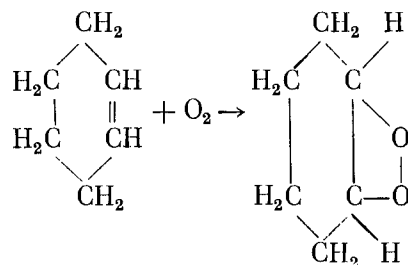
## О МЕХАНИЗМЕ АВТООКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

*А. И. Камнева и Е. С. Панфилова*

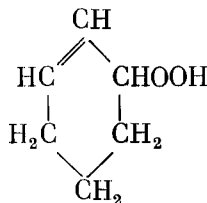
*(Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)*

Имеющийся литературный материал по окислению циклогексена молекулярным кислородом свидетельствует о том, что главное внимание исследователей было обращено на изучение условий образования и выделения перекисей, а также на установление строения этих перекисей.

Вильштеттер и Зоннефельд [1], Стефенсен [2], Гок и Шрадер [3], Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов [4] приписывали перекиси циклогексена строение мольокиси:



Криге, Пильтц и Флигер [5] впервые строго устанавливают, что перекись циклогексена имеет открытую структуру с сохранившейся двойной связью, т. е. структуру гидроперекиси:



В работах К. И. Иванова [6], Фармера и Сандралингема [7] и В. Л. Вайсера [8] были получены подтверждения правильности выводов Криге с сотрудниками об открытой структуре перекиси циклогексена.

Строение гидроперекиси было доказано получением при восстановлении перекиси сульфитом натрия циклогексен-1-ола-3.

Наличие в гидроперекиси двойной связи было доказано гидрированием и бромированием. Двойная связь присоединяла галоид или водород в количестве 94—95% от теоретического.

Гидроперекись циклогексена неустойчива, в ходе окисления распадается. По данным одних авторов главным продуктом распада гидроперекиси является циклогексенол, по данным других — циклогексенон.

Из других продуктов распада и превращения перекиси найдены: окись циклогексена, циклопентенальдегид, кетол. Кроме продуктов распада гидроперекиси в составе окисленного циклогексена установлено наличие полимерных продуктов, по составу отвечающих димеру гидроперекиси, но подробно не исследованных.

В настоящей работе по окислению циклогексена молекулярным кислородом мы поставили себе задачу: уточнить состав продуктов, получающихся при автоокислении циклогексена, изучить природу полимерных продуктов, образующихся при автоокислении циклогексена, и осветить механизм их образования.

### СОСТАВ ПРОДУКТОВ АВТООКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Наши исследования по окислению циклогексена как на рассеянном свете, так и при ультрафиолетовом освещении подтвердили данные предыдущих исследователей, что гидроперекись является первичным и основным продуктом окисления циклогексена в жидкой фазе [9].

Изучение состава продуктов окисления циклогексена позволило внести ясность в вопрос о преимущественном направлении процесса распада гидроперекиси в ходе автоокисления.

Многочисленные повторенные анализы окисленных продуктов неизменно показывали, что в них наряду с гидроперекисью присутствуют кетоны, спирты и продукты полимеризации.

После предварительной отгонки неизмененного циклогексена окисленный продукт перегоняли в вакууме при 1 мм рт. ст., при этом получались две фракции и остаток. Первая фракция представляла собой смесь спирта и кетона, вторая состояла в основном из перекиси циклогексена. Наличие в первой фракции спирта и кетона было установлено получением производных с  $\alpha$ -нафтилизотиоцианатом и 2,4-динитрофенилгидразином.

Отделить спирт от кетона нам удалось разгонкой их смеси при атмосферном давлении. Циклогексенол выкипал при 163—165°, циклогексенон — при 168—171°.

Результаты анализа выделенных веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные анализа циклогексенанола и циклогексенона

Температура кипения, °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Мол. вес	Элементарный состав, %		
				С	Н	
163—165	1,4860	0,9905	97,57	73,12	10,00	Найдено Вычислено и лит. данные [10] для циклогексенанола
163—168	1,4841 (22°)	0,9923 (15°)	98,00	73,41	10,27	
168—171	1,4841 (18°)	0,9967	95,70	75,12	8,29	Найдено Вычислено и лит. данные [10] для циклогексенона
169—171	1,4842 (18°)	—	96,00	75,00	8,33	

Первая фракция дала производное с *n*-нитробензоилхлоридом с выходом 95% от теоретического.

Для второй фракции был получен 2,4-динитрофенилгидразон с 95%-ным выходом с т. пл. 163°.

Данные анализа производных приведены в табл. 2.

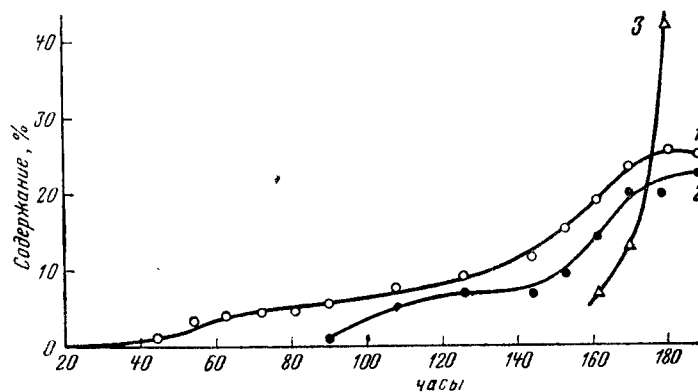
Таблица 2

Данные анализа производных циклогексенола и циклогексенона

Вещество	Температура плавления, °С	Элементарный состав, %		Примечание
		С	Н	
<i>n</i> -Нитробензоат циклогексенола	68—70	63,04	5,11	Найдено Вычислено
		63,15	5,26	
2,4-Динитрофенилгидразон циклогексенона	163	51,75	4,47	Найдено Вычислено и лит. данные [10].
	163	52,13	4,35	

Чтобы определить скорость и последовательность образования отдельных продуктов окисления, циклогексен окисляли кислородом при 35—40° в течение 180 час. Через определенные промежутки времени из окисляемого продукта отбирали пробы, в которых определялось содержание перекисей, спиртов и кетонов.

Определение содержания перекисей производили иодометрическим методом, о количестве спиртов судили по проценту ОН, определяемому методом Церевитинова. Содержание кетона определялось по выходу производного с 2,4-динитрофенилгидразином.



Последовательность образования продуктов окисления циклогексена

1 — перекиси; 2 — кетоны; 3 — спирты

Результаты анализов показаны графически на рисунке.

При рассмотрении полученных результатов нетрудно заметить, что в течение первого периода окисления ( $\approx 100$  час.) гидроперекись является единственным продуктом окисления циклогексена. Содержание перекиси заметно возрастает со временем окисления.

Из продуктов распада перекиси первым появляется циклогексенон, количество которого в продуктах окисления растет во времени. Появле-

ние кетонов не отражается на скорости окисления циклогексена. Спирты появляются в продуктах на более глубоких стадиях окисления. С их появлением содержание перекисей уменьшается, что можно объяснить ингибирующими свойствами циклогексенола или тем, что в присутствии спиртов увеличивается скорость распада гидроперекиси.

Характерным является то обстоятельство, что при анализе конечных продуктов окисления оказывалось, что спирт и кетон присутствуют в равных количествах.

Из других продуктов окисления циклогексена нами выделены продукты полимеризации гидроперекиси.

При исследовании остатков, полученных в результате разгонки как окисленного циклогексена, так и чистой гидроперекиси циклогексена, оказалось, что все они имеют одинаковый элементарный состав и удвоенный или утроенный по отношению к гидроперекиси молекулярный вес.

По внешнему виду остатки представляют собой вязкие вещества от светло- до темно-желтого цвета. Получаемые остатки, как правило, прозрачны, но при хранении мутнеют и темнеют. Свежеполученные остатки типа димера показывали наличие активного кислорода, равное одной перекисной группе в молекуле. В остатках, где перекисное число невелико или равно нулю, установлено присутствие карбонильной группы.

В табл. 3 приведены данные анализа ряда полимерных остатков.

Таблица 3

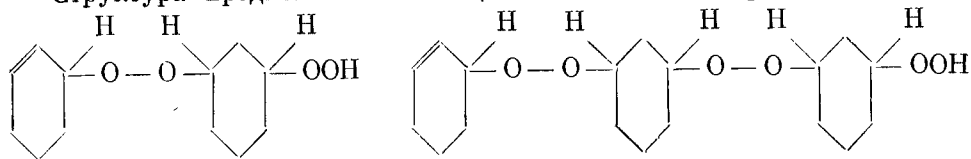
Данные анализа продуктов полимеризации

Происхождение осадка	Мол. вес	Элементарный состав, %			Эмпирическая формула
		С	Н	О	
Остатки, полученные в результате разгонки окисленного циклогексена . . . . .	226	63,85	8,58	27,60	$C_{12,05}H_{19,6}O_{3,32}$
	240	62,70	8,67	28,62	$C_{12,5}H_{20,8}O_{4,3}$
	218	64,08	8,29	27,63	$C_{12,0}H_{18,1}O_{3,8}$
	330	66,69	8,70	24,61	$C_{18,2}H_{25,4}O_{5,25}$
	328	65,40	8,70	25,90	$C_{17,9}H_{27,8}O_{5,4}$
Остатки, полученные в результате перегонки гидроперекисей	232	63,70	8,30	27,90	$C_{12,2}H_{19,3}O_{4,05}$
	222,8	63,48	8,46	28,06	$C_{11,8}H_{19,2}O_{3,9}$
	336	66,00	8,15	25,85	$C_{18,3}H_{27,6}O_{5,35}$
	328	66,87	8,81	24,32	$C_{18,2}H_{28,4}O_5$
Вычислено:					
для димера гидроперекиси	228	63,16	8,77	28,07	$C_{12}H_{20}O_4$
для тримера . . . . .	342	63,16	8,77	28,07	$C_{18}H_{30}O_6$
для димера с карбонильной группой . . . . .	210	68,57	8,57	22,86	$C_{12}H_{18}O_3$
для тримера с карбонильной группой . . . . .	324	66,27	8,65	28,08	$C_{18}H_{28}O_5$

На основании полученных данных можно предположить, что остатки имеют характер:

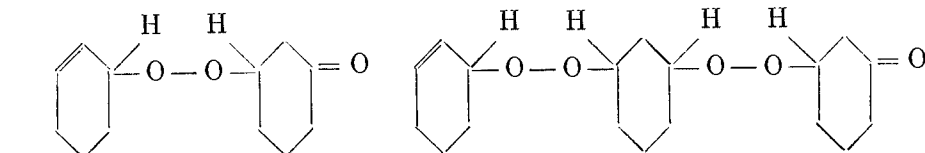
- 1) димера или тримера гидроперекиси;
- 2) димера или тримера гидроперекиси с превращенной гидроперекисной группой;
- 3) смеси перечисленных продуктов.

Структура предполагаемых веществ может быть представлена так:



Димер гидроперекиси

Тример гидроперекиси



Димер с карбонильной группой

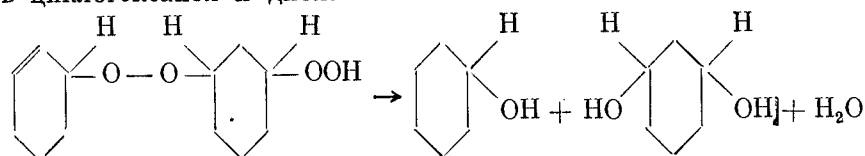
Тример с карбонильной группой

### ПРИРОДА ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ И МЕХАНИЗМ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

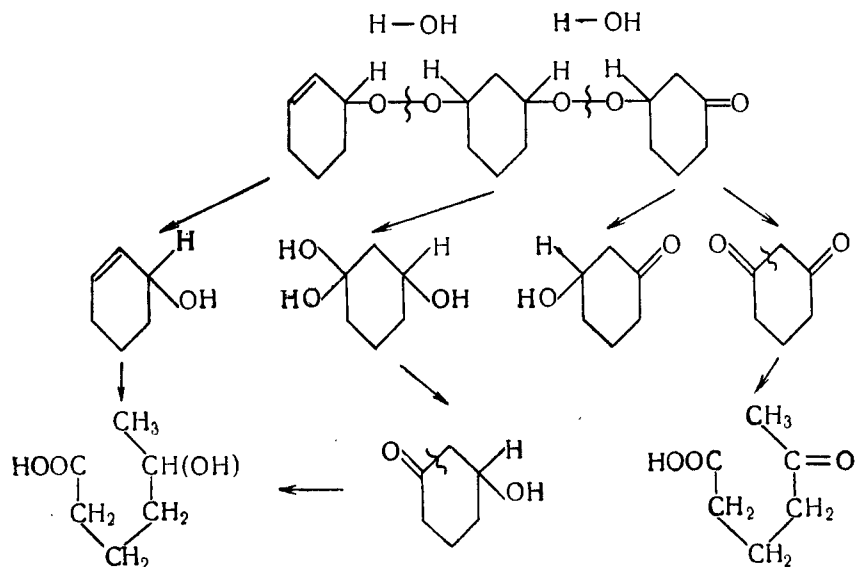
Для установления характера кислородных связей в продуктах полимеризации были проведены опыты по восстановлению и гидролизу этих веществ.

Рассмотрим вопрос о том, какие продукты можно ожидать при восстановлении и гидролизе остатков, если приписать последним строение димера или тримера гидроперекиси.

При восстановлении димера водородом главными продуктами должны быть циклогексанол и диол:



В случае гидролиза остатков можно ожидать образования ненасыщенного спирта — циклогексенола, кетоспирта, diketона и одноосновных кислот согласно следующей схеме:





В результате гидролиза остатков 1%-ным водным раствором NaOH были получены нейтральные и кислые продукты. Выход продуктов гидролиза составлял не менее 80%.

Фракционированием нейтрального продукта в вакууме (остаточное давление 1 мм рт. ст.) были выделены циклогексенол и кетол, анализ которых приведен в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Данные анализа производных циклогексенола

Производное	Температура плавления, °C	Элементарный состав, %		Примечание
		С	Н	
$\alpha$ -Нафтилуретан . . . . .	155	76,63	6,32	Найдено Вычислено и лит. данные
	156	76,36	6,40	
<i>n</i> -Нитробензойный эфир	70	63,03	5,11	Найдено Вычислено и лит. данные
	—	63,15	5,26	

Таблица 5

Данные анализа кетола

	Мол. вес	Температура плавления, °C	ОН, %	Элементарный состав, %	
				С	Н
Найдено	115	96—97	14,48	62,98	8,61
Вычислено	114		14,91	63,15	8,77

Для кетола был получен ряд производных, данные анализа которых сведены в табл. 6.

Таблица 6

Данные анализа производных кетоспирта

Производное	Мол. вес	Температура плавления, °C	Элементарный состав, %		Примечание
			С	Н	
2,4-Динитрофенилгидразон	—	105	48,64	4,88	Найдено Вычислено
	294		48,97	4,76	
Семикарбазон	—	247	48,64	8,10	Найдено Вычислено
	—		49,12	7,60	
<i>n</i> -Нитробензойный эфир	262,1	45	58,83	4,89	Найдено Вычислено
	263		59,31	4,94	

В кислой части была идентифицирована кетокислота, кристаллизующаяся при стоянии.

Анализ выделенной кислоты приведен в табл. 7.

Определение карбоксильной группы титрованием щелочью и получением серебряной соли показало, что выделенная кислота является одноосновной. Присутствие кетонной группы в кислоте было доказано получением производных с 2,4-динитрофенилгидразином, которое плавилось при 145°, и семикарбазона с т. пл. 297°.

Таблица 7

## Результаты анализа кетокислоты

	Мол. вес	Температура плавления, °С	Элементарный состав, %		Кислотное число	Анализ серебряной соли	
			С	Н		С	Н
Найдено . . . . .	132,2	132—133	55,30 55,75	7,48 7,34	440	32,57	3,55
Вычислено для $C_8H_{10}O_3$ . . . . .	130,0		55,38	7,69	430	32,06	4,24

Итак, анализ продуктов гидролиза полимерных остатков показал, что они представляют собой смесь циклогексенола, кетоспирта и кетокислоты. Дикетона и оксикислот в продуктах гидролиза не обнаружено.

Следовательно, кислородные связи в полимерных остатках имеют перекисную природу.

Вторая серия опытов по установлению структуры полимерных остатков заключалась в восстановлении их молекулярным водородом.

Восстановление проводилось в автоклаве под давлением водорода 130 атм и 120° в присутствии скелетного никелевого катализатора.

Восстановленный продукт представлял собой подвижную жидкость нейтрального характера, которая без труда была разогнана на фракции.

Анализом выделенных фракций установлено наличие в восстановленном продукте циклогексанола — 23,4%, кетола — 16,45% и диола — 14,5%.

В табл. 8 приведены некоторые данные по анализу продуктов, выделенных при восстановлении остатков.

Таблица 8

## Данные анализа продуктов восстановления

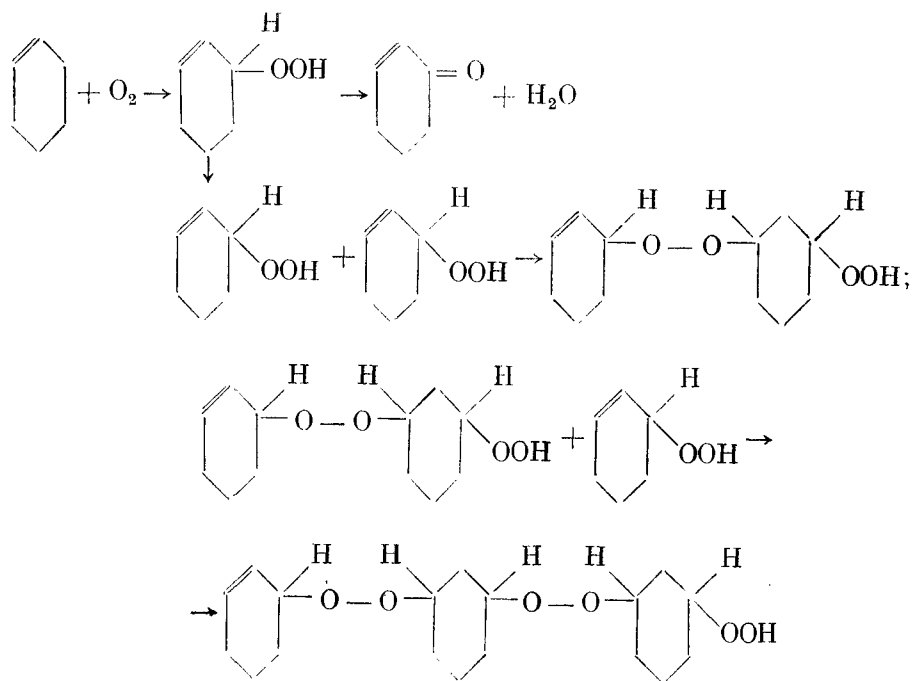
Продукт	Мол. вес	Температура плавления, °С	ОН, %	Примечание
Циклогексанол	101,19	96—97	17,48	Найдено
	100,00		17,00	Вычислено
Кетол . . . . .	115,20	113—115	14,65	Найдено
	114,00		14,95	Вычислено
Диол . . . . .	115,4		28,43	Найдено
	116,0		29,30	Вычислено

Полученные нами данные по составу продуктов гидролиза и восстановления полимерных остатков позволяют считать, что последние образуются в результате полимеризации гидрперекиси циклогексена без

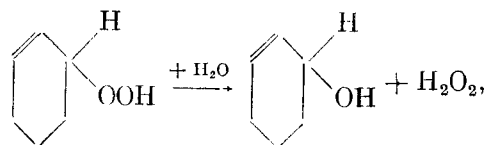
разрушения перекисной связи и представляют собой димеры и тримеры гидроперекиси циклогексена.

Наши исследования по изучению состава окисленного циклогексена позволяют наметить механизм автоокисления циклогексена.

При взаимодействии циклогексена с молекулярным кислородом первым и основным продуктом автоокисления является гидроперекись циклогексена. В ходе автоокисления гидроперекись распадается с образованием циклогексенона и воды или полимеризуется в димеры и тримеры гидроперекиси.



Циклогексенон, обнаруженный нами в продуктах автоокисления циклогексена, может образоваться при наличии достаточного количества воды в результате гидролиза либо гидроперекиси



либо продуктов ее полимеризации, как было показано выше.

#### ВЫВОДЫ

1. Установлено, что первичным продуктом окисления циклогексена является гидроперекись, из которой в результате ее разложения образуется кетон, а на более поздних стадиях — спирт.

2. Показано, что появление в системе кетона не оказывает влияния на скорость окисления циклогексена, а появление спирта сопровождается уменьшением содержания гидроперекиси.

3. Выделены и идентифицированы некоторые продукты полимеризации циклогексена, оказавшиеся димерами и тримерами гидроперекиси циклогексенила и их кетопроизводными.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Wilstätter, E. Sonnenfeld. Ber., 46, 2952 (1913).
2. H. Stephensen. J. Am. Chem. Soc., 50, 568 (1928).
3. H. Носк, O. Schrader. Naturwiss., 24, 159 (1936); Brenst. Chem. 18, 6 (1937).
4. П. Д. Зелинский, П. П. Борисов. ЖРФХО, 62, 2051 (1930).
5. R. Criegee, H. Pilz, H. Flugare. Ber., 72, 1799 (1939).
6. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1949.
7. H. Farmer, A. Sundralingam. J. Chem. Soc., 1942, 121.
8. В. Л. Вайсер. ДАН СССР, 67, 839 (1949); 68, 519 (1949).
9. А. И. Камнева, Л. А. Салминь. Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 20, 124 (1955).
10. Словарь органических соединений, ч. 1. М., ИЛ, 1949.

---

## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*В. В. Федорова*

*(Научно-исследовательский институт синтетических спиртов  
и органических продуктов)*

Исследование жидкофазного окисления жирно-ароматических углеводов представляет значительный как теоретический, так и практический интерес. Первичные продукты окисления этих углеводов — гидроперекиси, отличаясь достаточной устойчивостью, в последние годы получили самостоятельное и все более возрастающее промышленное значение.

Особенно широкое применение нашла гидроперекись изопропилбензола, являющаяся основным промежуточным продуктом при получении фенола и ацетона по новому способу. Этот метод, осуществленный впервые в СССР [1], теперь широко развивается и за рубежом [2].

Практические успехи в области технического использования перекисных органических соединений в ряде направлений нашли свое отражение в значительном увеличении за последние пять лет количества печатных работ, посвященных вопросам жидкофазного окисления углеводов. Значительная часть этих работ носит патентный характер и касается главным образом окисления изопропилбензола. Жидкофазное окисление других алкилбензолов, особенно диалкилбензолов, исследовано еще недостаточно.

В нашей работе было проведено исследование жидкофазного окисления некоторых жирноароматических углеводов для изучения их реакционной способности по отношению к кислороду, а также влияния их структуры на ход окисления и на свойства образующихся при этом гидроперекисей.

Такое направление работы определило выбор условий окисления, при которых достаточная скорость процесса, необходимая для применения этих реакций в промышленности, сочеталась бы с сохранением в неизменном виде гидроперекисей. Окисление проводилось при 110° кислородом воздуха в присутствии катализатора резината марганца. Количество последнего составляло 2,5—5 мг/г-моль углеводорода (как показали наши опыты по окислению толуола и *n*-втор. дибутилбензола, изменение концентрации катализатора в этих пределах незначительно влияет на скорость окисления).

В качестве инициатора окисления в углеводород перед началом окисления добавлялось несколько капель концентрированного (96 %-ного) препарата гидроперекиси изопропилбензола.

Окисление проводилось в стеклянном цилиндрическом реакторе с расширением в верхней части и тубусами для мешалки, выхода газов, термометра и отбора проб. Воздух подавался снизу реактора со скоростью 8 л/час на *г-моль* загруженного углеводорода.

Часть исследованных нами углеводородов, а именно толуол, *n*-цимол и мезитилен представляли собой продажные образцы, подвергнутые тщательной очистке, состоявшей в многократном встряхивании с серной кислотой (уд. в. 1,83—1,84), затем промывке водой, 10%-ным раствором едкого натра и снова водой.

Промытый углеводород сушился над прокаленным поташом и ректифицировался, причем собирали возможно более узкую фракцию. Нами были выделены *n*- и *m*-ксилолы из технического ксилола и обработаны по методу Н. Кижнера и Г. Г. Вендельштейна [3]. *n*-втор. Бутилтолуол и *n*-втор. дибутилбензол были получены алкилированием, соответственно, толуола и бензола псевдобутиленом в присутствии  $AlCl_3$ . Алкилированием циклогексанола в присутствии  $H_2SO_4$  был получен циклогексилбензол. Эти три углеводорода перед окислением также подвергались очистке обработкой  $H_2SO_4$ . Характеристика всех исследованных нами углеводородов приводится в табл. 1.

В таблице приводится также характеристика некоторых других алкилбензолов (отмечены звездочкой), окисление которых изучалось в лаборатории проф. П. Г. Сергеева в 1945—1954 гг. При этом катализатор, температура и все другие условия окисления совпадали с принятыми нами, что и дает некоторое право сопоставить как полученные ранее, так и полученные нами результаты.

Т а б л и ц а 1

## Характеристика исследованных углеводородов

Углеводород	Температура кипения, °C (мм рт. ст.)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Толуол . . . . .	110,0—110,5 (760)	0,8650	1,4967
<i>m</i> -Ксилол . . . . .	138,5—139 (760)	0,8657	1,4970
<i>n</i> -Ксилол . . . . .	137,5—138 (760)	0,8649	1,4952
Мезитилен . . . . .	164,0—164,8 (760)	0,8580	1,4988
<i>n</i> -Цимол . . . . .	30 — 30,5 (2)	0,8579	1,4906
<i>n</i> -втор. Бутилтолуол . . . . .	56 — 57,5 (6,5)	0,8640	1,4930
<i>n</i> -втор. Дибутилбензол . . . . .	91,5— 92 (3)	0,8572	1,4878
Циклогексилбензол . . . . .	119 —119,5 (5)	0,9424	1,5260
втор. Бутилбензол* . . . . .	172,9—173,4 (760)		1,4902
Изопропилбензол* . . . . .	150,3—152,3 (760)		1,4911
<i>n</i> -трет. Бутил-изопропилбензол*	220,2 (760)	0,862	1,4920

В ходе окисления нами периодически определялось содержание соответственной ожидаемой гидроперекиси (иодометрическим методом) в окисленной массе и количество поглощенного кислорода по разности показаний входного и выходного реометров. По этим данным затем для каждого углеводорода были построены кривые скорости образования его гидроперекиси (%/час) и скорости поглощения кислорода (л/час на *г-моль* углеводорода) (рис. 1 и 2).

При окислении в наших условиях (в присутствии катализатора и инициатора окисления) скорость в начале процесса максимальна, а при дальнейшем окислении, в зависимости от прочности образующихся гидроксидов и от протекающих побочных реакций, она уменьшается, иногда значительно.

Поэтому нами в качестве характерных для каждого исследованного углеводорода принимались средние скорости окисления в первые 4 часа (которые и приводятся в табл. 2).

Соответственно найденным скоростям окисления исследованные углеводороды можно разделить на две группы, резко отличающиеся по своей реакционной способности по отношению к кислороду (или по окисляемости).

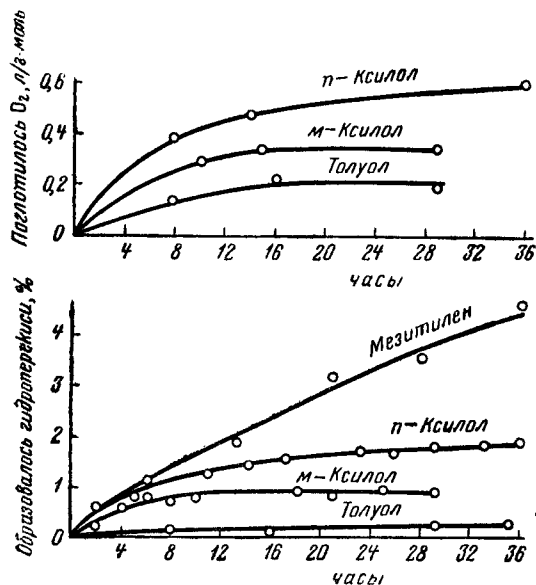


Рис. 1. Окисление углеводородов I группы

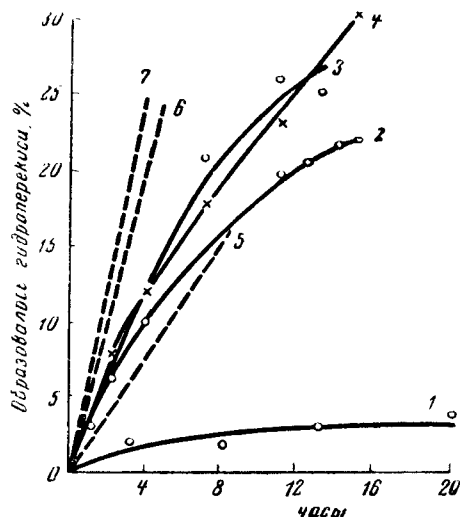
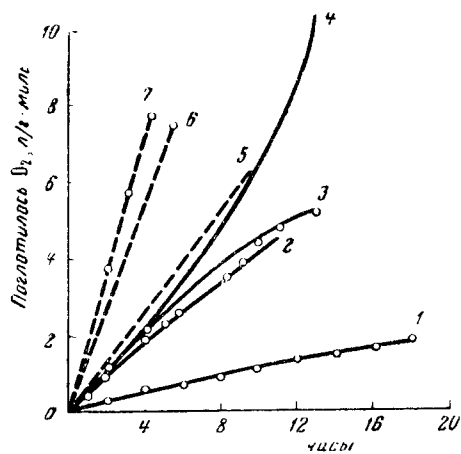


Рис. 2. Окисление углеводородов II группы

1 — *n*-втор. бутилтолуол; 2 — циклогексилбензол; 3 — *n*-цимол; 4 — *n*-втор. дибутилбензол; 5 — втор. бутилбензол; 6 — изопропилбензол; 7 — трет. бутилизопропилбензол

К первой группе относятся алкилбензолы, содержащие первичный  $\alpha$ -углеродный атом (толуол, ксилолы, мезитилен); скорость окисления этих углеводородов мала и в наших условиях не превышала 0,7% гидроперекиси в час или 0,4 л  $O_2$  на г-моль/час.

Во вторую группу входят углеводороды с третичным  $\alpha$ -углеродным атомом — *n*-цимол, втор. бутил и *n*-втор. дибутилбензолы, циклогексил-

Таблица 2

## Результаты окисления жирноароматических углеводов

Углеводород	Количество углеводорода, мл	Резинат Мп, мг/моль углеводорода	Продолжительность окисления, часы	Образовалось гидроперекиси, %	Средняя скорость образования гидроперекиси, % час	Средняя скорость поглощения O <sub>2</sub> л/час на г-моль
Толуол . . . . .	320	3	35	0,29	0,03	0,02
<i>m</i> -Ксилол . . . . .	246	2,5	29	0,92	0,12—0,15	0,04—0,045
<i>n</i> -Ксилол . . . . .	246	2,5	36	1,93	0,25—0,3	0,05—0,055
Мезитилен . . . . .	50	3	40	4,13	0,25	
<i>n</i> -втор. Бутилтолуол	86	5	20	4,0	0,5	0,12—0,14
втор. Бутилбензол *	150	5	9	16,7	1,86	0,65
<i>n</i> -Цимол . . . . .	155	5	13	24,81	3,0	0,5
<i>n</i> -втор. Дибутылбензол . . . . .	150	5	15	29,95	3—3,2	0,6
Изопропилбензол . . . . .	150	2,5	5	27,1	4,68	1,6—1,7
	150	5	4,5	27,6	5,36	1,5
<i>n</i> -трет. Бутилизопропилбензол * . . . . .	615	2,5	4	24,4	6,1	1,8
Циклогексилбензол	255	5	15,5	22,1	2,8	0,5

\* Окисление углеводородов, отмеченных звездочкой, исследовалось в лаборатории проф. П. Г. Сергеева ранее, в 1945—1954 гг.

бензол, изопропилбензол, *n*-трет. бутилизопропилбензол, — окисляющиеся со скоростью до 6% гидроперекиси\* в час (или 1,8 л кислорода на г-моль/час). Такая скорость сохраняется в течение 10—15 час., что позволяет окислить эти углеводороды до значительной глубины.

Таким образом, окисляемость алкилбензолов увеличивается от толуола к изопропилбензолу, т. е. с увеличением степени разветвленности цепи заместителя. Однако у втор. бутилбензола, несмотря на наличие третичного  $\alpha$ -углеродного атома и большую по сравнению с изопропилбензолом разветвленность жирной цепи, окисляемость резко падает, очевидно, вследствие появления пространственных затруднений при подходе радикала к третичному  $\alpha$ -углеродному атому.

Увеличение числа одинаковых замещающих групп в ядре бензола заметно увеличивает окисляемость жирноароматических углеводородов, но введение метильной группы в пара-положение к заместителю с третичным  $\alpha$ -углеродным атомом, по-видимому, понижает окисляемость углеводорода. Это наблюдается при сравнении скоростей окисления изопропилбензола с *n*-цимолем и втор. бутилбензола с *n*-втор. бутилтолуолом. Окисляемость последнего оказывается настолько невысокой, что приближает его к углеводородам первой группы.

\* Расчет везде производился условно на соответствующую моногидроперекись.



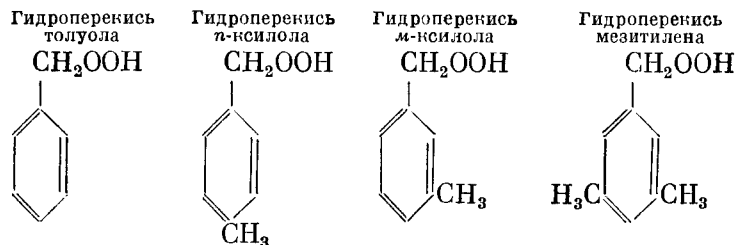
## ВЫДЕЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Реакционные массы, полученные при окислении, исследовались, причем обращалось особое внимание на выделение в чистом виде гидроперекисей для их идентификации.

Для углеводов, окисление которых изучалось нами, в литературе имеется описание гидроперекисей *n*-ксилола [4] и *n*-цимола [5, 6], а также гидроперекиси толуола [7], которая была получена авторами не через автоокисление толуола, а через окисление алкилгриньяровского реагента.

Выделение гидроперекисей толуола, ксилола и мезитилена проводилось нами обработкой окисленного углеводорода раствором едкого натра и получением водных растворов натриевых солей гидроперекисей, из которых затем были получены сами гидроперекиси в виде препаратов: гидроперекись толуола с содержанием 68,8%;  $n_D^{20}$  1,5322; гидроперекись *n*-ксилола 67%-ная,  $n_D^{20}$  1,5373; гидроперекись *m*-ксилола 71,85%-ная; гидроперекись мезитилена с содержанием 35,8%.

Наряду с гидроперекисями из реакционных масс, полученных после окисления толуола, ксилолов и мезитилена, были выделены бензальдегид и бензойная кислота, толуиловые альдегиды и толуиловые кислоты, мезитиловый альдегид и мезитиловая кислота, соответственно. Альдегиды выделялись в форме 2,4-динитрофенилгидразонов. Присутствие этих веществ в окисленных углеводородах дает основание считать, что выделенные нами гидроперекиси имеют строение:



Эти гидроперекиси оказались непрочными и легко разлагались уже в ходе окисления с образованием соответствующих альдегидов.

Направление окисления диалкилбензолов, имеющих как первичный, так и третичный  $\alpha$ -углеродный атомы, до последнего времени оставалось неясным, так как для *n*-цимола, единственного исследованного углеводорода такого типа, опытные данные были разноречивы [8—10].

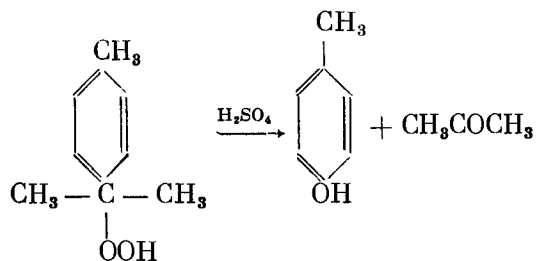
Нами в окисленном *n*-цимоле были найдены куминовый альдегид и *n*-метилацетофенон (идентифицированные в форме 2,4-динитрофенилгидразонов), куминовая кислота и моногидроперекись. Последняя была выделена через натровую соль в виде препарата с концентрацией 94,59%: это жидкость с острым запахом. Температура кипения 35—38° при  $10^{-3}$  м.м рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,5199;  $d_4^{20}$  1,0369; найдено  $MR$  48,72; вычислено 48,819.

Элементарный анализ:

Найдено %:	С 71,66; 71,68;	Н 8,79; 8,74
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , вычислено %:	С 72,25;	Н 8,49

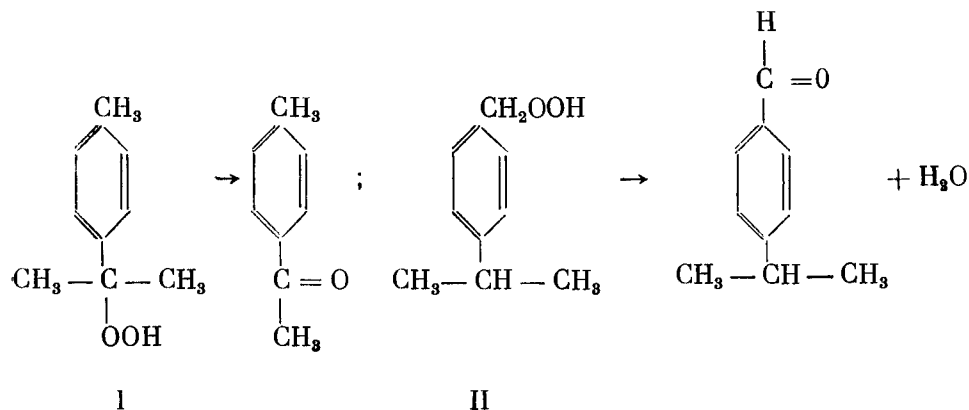
Строение этой выделенной гидроперекиси, как третичной, устанавливалось по результатам ее разложения под действием серной кислоты, ко-

торое прошло с образованием *n*-крезола и ацетона по схеме:



Нами было проведено также окисление *n*-цимола в воднощелочной эмульсии при 95°, и в реакционной массе после окисления (углеводородной ее части) найдены те же продукты (кроме куминовой кислоты), что и в *n*-цимоле, окисленном в гомогенной среде в присутствии резината марганца. При этом была выделена та же третичная гидроперекись.

Полученные результаты дают основание считать, что при окислении *n*-цимола кислород реагирует как с первичным, так и с третичным  $\alpha$ -углеродными атомами боковых цепей, образуя гидроперекиси двух типов — I и II, которые в ходе окисления частично разлагаются с различными скоростями с образованием *a*-метилацетофенона и куминового альдегида по схемам:



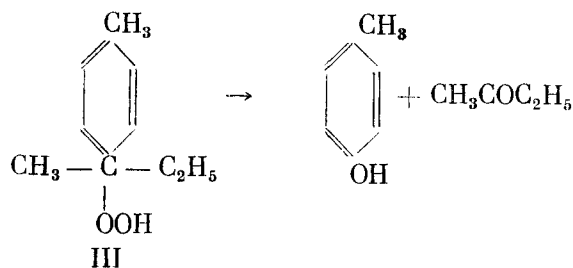
Изменение способа окисления почти не изменяет соотношения между этими направлениями.

Аналогичные выводы были почти одновременно с нами сделаны в работе канадских химиков [5], изучавших окисление *n*-цимола.

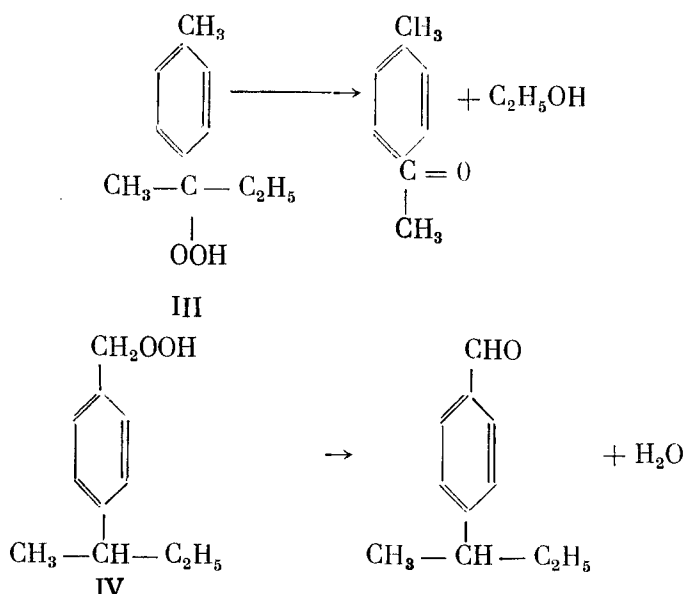
При исследовании реакционной массы, полученной при окислении *n*-втор. бутилтолуола, нами были найдены *n*-втор. бутилбензальдегид и *n*-метилацетофенон (выделены в форме 2,4-динитрофенилгидразонов) и третичная гидроперекись. Эта последняя была получена разгонкой в вакууме (0,01 мм рт. ст.) окисленного углеводорода в виде препарата с концентрацией 81,85%; т. кип. 73—75° при 0,03 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,5200.

На основании результатов разложения этой гидроперекиси под действием серной кислоты, при котором были получены *n*-крезол и метил-

этилкетон, устанавливалось, что строение гидроперекиси отвечает формуле (III):



Происхождение найденных в окисленной реакционной массе *n*-втор. бутилбензальдегида и *n*-метилацетофенона объясняется разложением первичной (IV) и третичной (III) гидроперекисей по схемам:



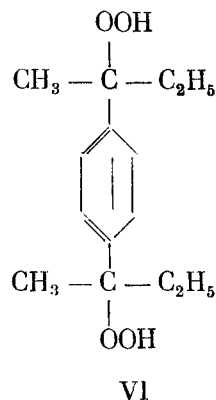
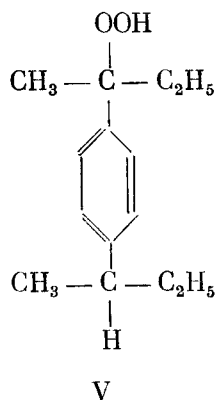
Таким образом, состав вторичных продуктов окисления *n*-втор. бутилтолуола показывает что, как и у *n*-цимола, кислород взаимодействует с обоими  $\alpha$ -углеродными атомами, причем действие кислорода сосредотачивается главным образом на третичном углероде.

Наши попытки выделить первичные гидроперекиси этих двух углеводородов не увенчались успехом, так как, по-видимому, они значительно менее прочны по сравнению с третичными гидроперекисями и в наших условиях окисления в реакционной массе почти отсутствуют.

Образование дигидроперекисей при жидкофазном окислении диалкилбензолов почти не изучено. В литературе имеются сведения лишь о выделении дигидроперекисей *n*- и *m*-диизопропилбензолов [11], однако и в этих работах вопрос о скорости и о механизме образования дигидроперекисей не рассматривался.

Между тем возможность получения *n*- и *m*-дигидроперекисей окислением таких углеводородов представляет не только научный, но и практический интерес, как возможный новый путь получения, например, гидрохинона и резорцина.

Нами было найдено, что при окислении *n*-втор. дибутилбензола образуются как моно- (V), так и дигидроперекиси (VI).



Дигидроперекись *n*-втор. дибутилбензола была нами выделена из окисленного углеводорода через натровую соль в виде препарата, характеризующегося содержанием активного кислорода 9,54% и  $n_D^{20}$  1,5243 и являвшимся, очевидно, смесью моно- и дигидроперекисей дибутилбензола с преобладанием последней.

Элементарный анализ:

	Найдено, %:	C 68,20; 67,47;	H 8,84; 8,71
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ,	вычислено, %:	C 75,63;	H 9,91.
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ,	вычислено, %:	C 66,14;	H 8,66.

Наличие в препарате дигидроперекиси подтверждалось реакцией с серной кислотой, в результате которой был выделен гидрохинон.

Моногидроперекись *n*-втор. дибутилбензола, полученная при разгонке в вакууме порядка  $10^{-4}$  мм рт. ст. остатка после отделения дигидроперекиси от окисленного углеводорода, представляла собой довольно вязкую жидкость с резким запахом. При нагревании до  $110^\circ$  заметно не разлагается.

$$d_4^{20} 0,986; n_D^{20} 1,5110; \text{ найдено } MR 67,53; \text{ вычислено } 67,29.$$

	Найдено, %:	C 76,21;	H 10,25;	акт. O 7,10
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ,	вычислено, %:	C 75,63;	H 9,97;	акт. O 7,20

Строение ее подтверждалось результатами кислотного разложения, которое проходит с образованием эквимолекулярных количеств *n*-втор. бутилфенола и метилэтилкетона.

Для выяснения практической возможности получения гидрохинона путем окисления *n*-втор. дибутилбензола, нами было проведено определение скорости накопления, в ходе окисления дибутилбензола, именно дигидроперекиси. Эти определения основывались на том, что при действии серной кислоты на перекисные соединения, содержащиеся в окисленном *n*-втор. дибутилбензоле, получаются *n*-бутилфенол, гидрохинон и метилэтилкетон.

По найденному количественному содержанию этих продуктов в разложенной массе нами рассчитывались количества моно- и дигидроперекисей, присутствовавшие в окисленном углеводороде до разложения.

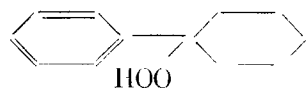
На основании полученных таким путем данных нами были построены кривые скоростей образования моно- и дигидроперекисей при 15-часовом

окислении *n*-втор. дибутилбензола, приведенные на рис. 3. Ход этих кривых показывает, что дигидроперекись начинает накапливаться в реакционной массе только после того, как количество моногидроперекиси достигнет значительной величины и будет преобладающим по сравнению с количеством исходного дибутилбензола, т. е. когда этот последний будет уже на 50% превращен в моногидроперекись.

Следовательно, при окислении *n*-втор. дибутилбензола с целью накопления дигидроперекиси рационально процесс разделить на две стадии: окисление углеводорода в моногидроперекись и окисление моногидроперекиси в дигидроперекись.

Из реакционной массы, полученной при окислении циклогексилбензола, путем ряда последовательных разгонок в вакууме порядка  $10^{-3}$  мм рт. ст. нами был выделен продукт, в котором содержание гидроперекиси составляло 90,53%,  $n_D^{20}$  1,5465 и  $d_4^{20}$  1,105.

Гидроперекись циклогексилбензола вполне устойчива к хранению. Строение ее отвечает формуле



Проведенное нами выделение из окисленных жирноароматических углеводов гидроперекисей показало, что гидроперекиси, образовавшиеся по первичному  $\alpha$ -углеродному атому, непрочны и легко разлагаются с образованием соответствующего альдегида и воды, а поэтому с трудом поддаются выделению в чистом виде.

Гидроперекиси, получившиеся при окислении третичного  $\alpha$ -углеродного атома, обычно устойчивы, что позволяет при окислении достигать высокого содержания их в реакционной массе, сравнительно легко получать в свободном виде и открывает пути их промышленного применения.

#### ИСПЫТАНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Образцы полученных нами третичных гидроперекисей испытывались в качестве инициаторов процесса низкотемпературной эмульсионной полимеризации дивинила со стиролом в лаборатории полимеризации Гипрокаучука.

Были испытаны гидроперекиси *n*-цимола, *n*-втор. бутилтолуола, циклогексилбензола, моногидроперекись и смесь моно- и дигидроперекисей *n*-втор. дибутилбензола с концентрацией 48% (считая на моногидроперекись).

В качестве контрольных были проведены опыты с применением в качестве инициатора «гипербутиза» — гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола (30%) (по тому же рецепту).

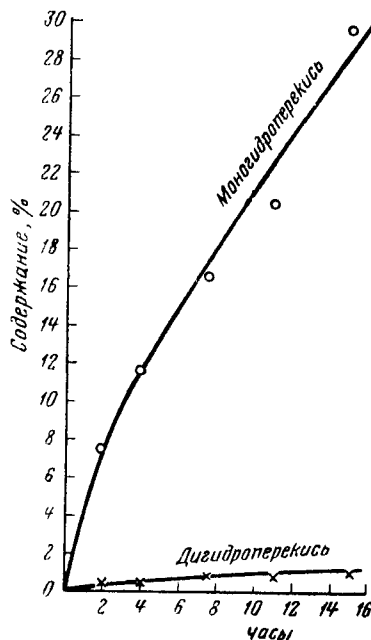


Рис. 3. Накопление моно- и дигидроперекисей при окислении втор. дибутилбензола

В присутствии гидроперекисей *n*-втор. бутилтолуола и *n*-втор. дибутилбензола в течение 4 час. полимеризация не наблюдалась. Гидроперекись циклогексилбензола показала ту же активность, что и контрольный гипербутиз, а гидроперекись *n*-цимола оказалась менее активной.

#### ВЫВОДЫ

1. Исследование жидкофазного окисления алкилбензолов для изучения влияния структуры на скорость окисления и на свойства образующихся гидроперекисей показало, что с увеличением степени разветвленности заместителя увеличивается окисляемость алкилбензола.

2. Разработана методика выделения гидроперекисей из смеси продуктов окисления.

3. Третичные гидроперекиси алкилбензолов, выделенные из продуктов окисления соответствующих углеводородов, испытаны в качестве инициаторов процесса низкотемпературной полимеризации дивинила и стирола.

#### ЛИТЕРАТУРА

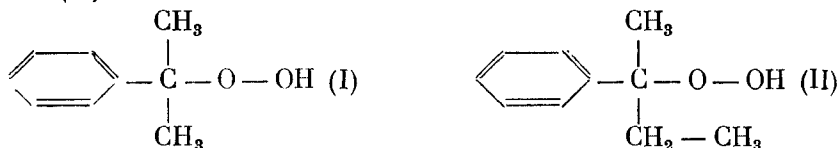
1. Б. Кружалов, П. Г. Сергеев. Хим. наука и промышленность, 1, 287 (1956).
2. Petr. Refiner., 32, 154 (1953).
3. И. Кяжнер, Г. Г. Вендельштейн. ЖРФХО, 57, 1 (1925).
4. Н. Носк. S. Lang. Ber., 76, 169 (1943).
5. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко. Уч. зап. БГУ, № 20, (1954).
6. G. Serief, C. Hunt, A. Bourne. Canad. J. Chem., 31, 1229 (1953).
7. Ch. Walling, S. Buckler. J. Am. Chem. Soc., 75, 4372 (1955).
8. К. В. Харичков. ЖРФХО, 41, 345 (1909).
9. J. Helberger, A. Rebay, H. Fettback. Ber., 72, 1643 (1939).
10. Патент США, 248484 (1949); E. Lorand, J. Reisse.
11. Англ. пат. 641250 (1950); E. Hawkins и др. CA, 45, 8042 (1951).

## КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

**И. Г. Сергеев**, **Б. В. Кирьян** и **Б. И. Голованенко**

(Научно-исследовательский институт синтетических спиртов  
и органических продуктов)

Еще в 1947—1948 гг. нами были поставлены опыты по изучению кинетики термического распада гидроперекиси изопропилбензола (I). В 1955—1956 гг. мы поставили аналогичные опыты с гидроперекисью втор. бутилбензола (II).



Казалось бы, оба вещества должны были бы распадаться вполне аналогично. Однако обнаружилось, что разложение гидроперекиси изопропилбензола идет по уравнению первого порядка, тогда как разложение гидроперекиси втор. бутилбензола идет по уравнению нулевого порядка.

Методика проведения опытов по изучению кинетики термического разложения заключалась в следующем. Образцы гидроперекиси помещались в ампулы, откуда вытеснялся воздух углекислым газом (или азотом), после чего ампулы запаивались и помещались в термостат. Через определенные промежутки времени вынимались две ампулы, в каждой из которых производилось определение гидроперекиси иодометрическим методом. В качестве результата принималось среднее из двух определений. Было установлено, что разложение гидроперекиси изопропилбензола носит явно выраженный цепной автокаталитический характер.

В случае распада гидроперекиси (II) втор. бутилбензола этого не наблюдается (рис. 1 и 2).

Если реакцию термического разложения гидроперекиси (I) остановить (охлаждением) на какой-то степени разложения, а затем спустя некоторый промежуток времени начать вновь нагревание, то наблюдается некоторый индукционный период и нарастание скорости разложения при этом подчиняется той же закономерности уравнения первого порядка.

Ход кривой распада как бы повторяет ход кривой в начальном участке до перерыва нагревания (рис. 3). Это явление наиболее просто объясняется, если допустить, что распад гидроперекиси (I) ускоряется существующими короткое время продуктами этого распада, носящими характер радикалов. Охлаждая, замораживая реакцию, мы вызываем прев-

ращение этих активных частиц в стабильные продукты распада гидроперекиси, неспособные вызывать зарождения реакционных цепей распада. Поэтому при повторном нагревании процесс автокаталитического самоускорения разложения гидроперекиси (I) должен начинаться снова.

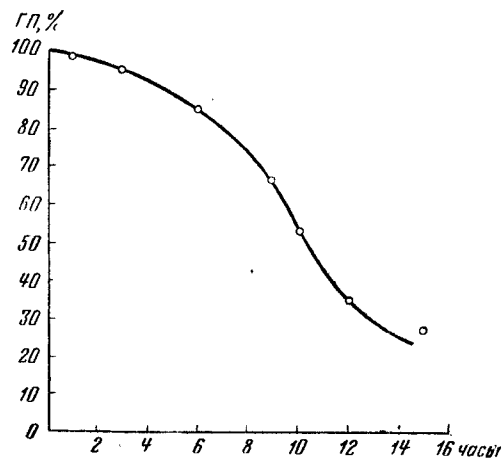


Рис. 1. Разложение чистой гидроперекиси изопропилбензола при 110°

Этот характер термического разложения гидроперекиси (I) сохраняется как для ее технических препаратов с содержанием 90—84%, так и для ее растворов в изопропилбензоле до содержания около 75%. Исследованные нами растворы ее в изопропилбензоле с содержанием 75, 55 и 23—

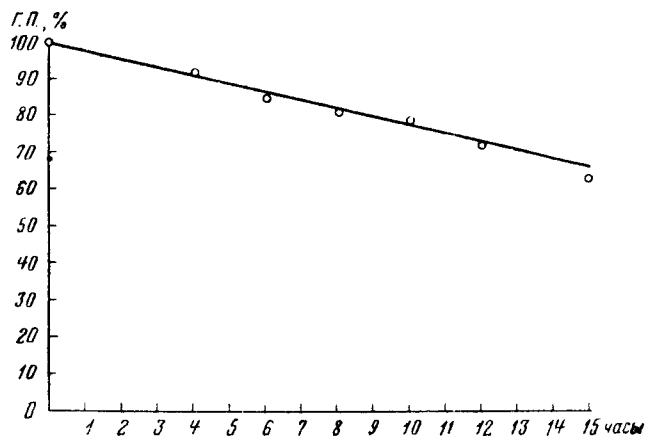
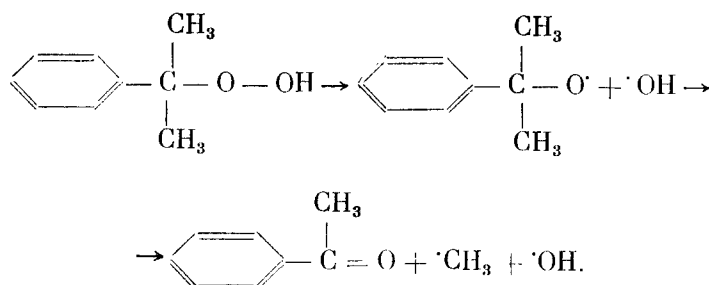


Рис. 2. Разложение чистой гидроперекиси втор. бутилбензола при 110°

25—26%, а также растворы с содержанием 25% в хлорбензоле, ведут себя иначе (рис. 4 и 5). Распад гидроперекиси (I) в растворах происходит по уравнению нулевого порядка и не носит автокаталитического характера. Если принимать, что и здесь первичным актом распада является разрыв слабой связи гидроперекиси с образованием радикалов, то приходится думать, что образовавшиеся активные радикалы, например





стабилизируются с такой скоростью, что не успевают дожить до эффективного столкновения с частицей гидроперекиси, поскольку вероятность встречи уменьшается по мере разбавления раствора. Однако в этом случае должно было бы сказываться разбавление, между тем при 110° 75 и 25%-ные растворы (I) ведут себя практически одинаково.

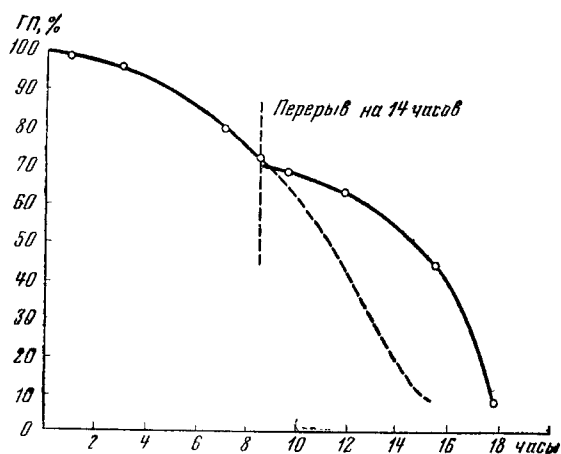


Рис. 3. Разложение гидроперекиси изопропилбензола с перерывом

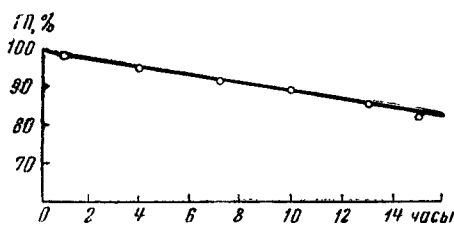


Рис. 4. Разложение 25%-ного раствора гидроперекиси изопропилбензола в изопропилбензоле

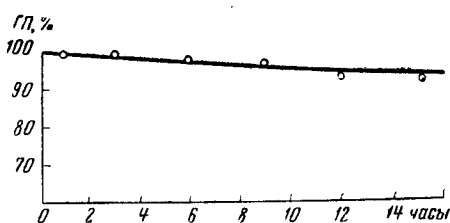


Рис. 5. Разложение гидроперекиси изопропилбензола (25%) в хлорбензоле при 110°

Поэтому приведенное выше объяснение является явно недостаточным.

Для распада гидроперекиси изопропилбензола:

$$k_{100^\circ} = 0,00198 \text{ час}^{-1}$$

$$k_{110^\circ} = 0,00445 \text{ »}$$

$$k_{120^\circ} = 0,0103 \text{ »}$$

$$\text{Энергия активации: } -\varepsilon = \frac{2303 \times R \cdot \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \log_{10} \left( \frac{k_{\tau_1}}{k_{\tau_2}} \right)}{\tau_2 - \tau_1}$$

$$-\varepsilon = 23\,000; 24\,000; 24\,000; \text{ среднее } 23\,800 \text{ кал.}$$

Растворы гидроперекиси изопропилбензола при 75, 50 и 25%:

$$k_{100^\circ} = 0,535 \text{ час}^{-1}$$

$$k_{110^\circ} = 1,26 \text{ »} \quad -\varepsilon = 23900; 23400; 24500;$$

$$k_{120^\circ} = 2,75 \text{ »} \quad \text{среднее} - 23900 \text{ кал.}$$

Для распада гидроперекиси втор. бутилбензола:

$$-\frac{dp}{dt} = k$$

$$k_{100^\circ} = 0,64 \text{ час}^{-1}$$

$$k_{110^\circ} = 2,78 \text{ »} \quad -\varepsilon = 31000 \text{ кал.}$$

$$k_{120^\circ} = 5,45 \text{ »}$$

$$(k_{130} \sim 16,0) \text{ »}$$

Для 25% раствора  $k_{110} = 0,6 \text{ час}^{-1}$ .

Интересно отметить, что распад чистой гидроперекиси втор. бутилбензола при  $110^\circ$  идет почти совершенно одинаково, если в нее внести 1% перекиси бензоила или нагревать без добавок.

В противоположность гидроперекиси и изопропилбензола гидроперекись втор. бутилбензола, как оказалось вопреки на-

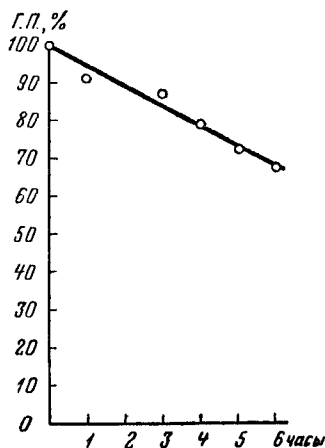


Рис. 6. Разложение чистой гидроперекиси втор. бутилбензола при  $120^\circ$

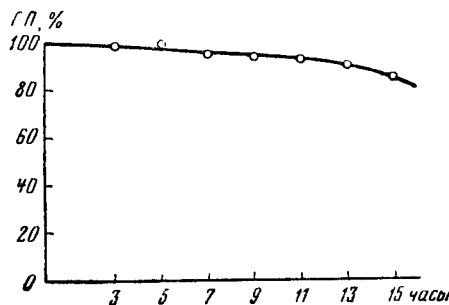


Рис. 7. Разложение раствора гидроперекиси втор. бутилбензола во втор. бутилбензоле (25,6% гидроперекиси) при  $110^\circ$

шим ожиданиям, и сама по себе, и в растворах распадается по уравнению нулевого порядка. Разница в обоих случаях заключается только в величине углового коэффициента в уравнениях прямых. Никакого автокаталитического ускорения реакции для этой гидроперекиси не наблюдается (рис. 6 и 7).

Разумеется, перерыв в нагревании не отражается на ходе процесса разложения этой гидроперекиси (рис. 8).

Интересно отметить следующую разницу в поведении обеих гидроперекисей при нагревании их хлорбензольных растворов. В то время как гидроперекись изопропилбензола в виде 24%-ного раствора в хлорбен-

золе (при  $110^{\circ}$ ) разлагается с заметной скоростью, гидроперекись вторичного бутилбензола в 25,7%-ном растворе хлорбензола при той же температуре в течение длительного времени (до 13 час.) практически не разлагается.

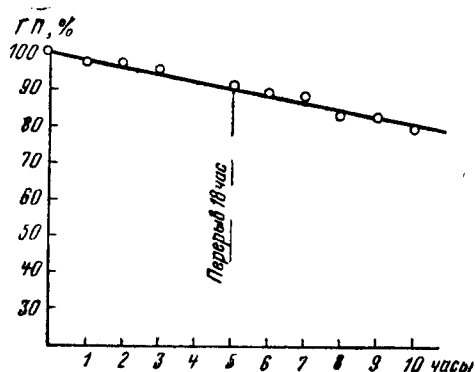


Рис. 8. Разложение чистой гидроперекиси втор. бутилбензола при  $110^{\circ}$  с перерывом

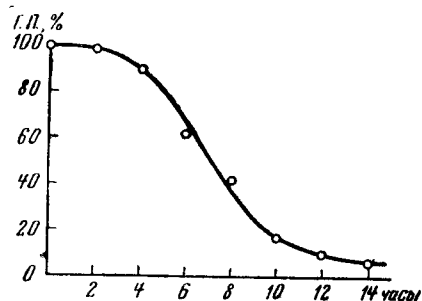


Рис. 9. Разложение гидроперекиси изопробилбензола при  $110^{\circ}$

Опыты с гидроперекисью изопробилбензола проводились нами около 8 лет назад. В настоящей работе мы повторили опыты термического разложения этой гидроперекиси и убедились в полной воспроизводимости кинетики ее распада по уравнению первого порядка (рис. 9).

#### ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика термического распада гидроперекисей изопробилбензола и втор. бутилбензола как в присутствии растворителей, так и без них в интервале температур  $100-130^{\circ}$ .

2. Показано, что гидроперекись втор. бутилбензола по характеру термического распада значительно отличается от гидроперекиси изопробилбензола.

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭМУЛЬСИЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

*Р. В. Кучер, А. И. Юрженко и М. А. Ковбуз*

*(Львовский государственный университет им. Ивана Франко)*

Химические реакции, имеющие цепной характер, могут изменять скорость, а также механизм, если процесс проводить в эмульсионной среде в присутствии эмульгатора. Существенное влияние оказывает, например, эмульгатор на кинетику эмульсионной полимеризации углеводов.

В этом случае, как это было показано в работах А. И. Юрженко [1] и Харкинса [2], роль эмульгатора далеко не может быть сведена только к стабилизации эмульсии полимеризующегося углеводорода. Эмульгирующий агент обуславливает в данном случае частичный переход углеводорода в водную фазу (вследствие сопряженной растворимости), в которой в основном и проходит химическая реакция. Таким образом, в случае проведения химического процесса в эмульсии, нужно знать не только механизм процесса, но и его топохимию.

Очень интересным является вопрос о влиянии эмульсионной среды на протекание других реакций, идущих по радикальному механизму. Из таких процессов, прежде всего, заслуживает внимания реакция жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом при низких температурах. Интерес к изучению этой реакции обусловлен тем, что основным ее продуктом являются гидроперекиси — инициаторы многих химических процессов. Кроме того, продуктами реакции окисления являются карбонильные соединения, спирты и кислоты.

Теория жидкофазного окисления углеводородов развивается в работах Н. Н. Семенова [3] на основании положения о возникновении цепей вырожденного разветвления. В настоящее время уже получен ряд данных по механизму действия добавок различных иницирующих и ингибирующих агентов на гомогенное жидкофазное окисление углеводородов [4, 5]. В основном изучалось катализирующее влияние солей высокомолекулярных кислот (лаураты, стеараты) металлов переменной валентности (Mn, Co) при окислении углеводородов.

При этом, а также при иницировании жидкофазной реакции окисления газовыми катализаторами [6], было показано, что катализаторы действуют в начальной макроскопической стадии реакции и не нужны для развития реакции в дальнейшем (новая макроскопическая стадия). Однако если за счет тех или иных добавок увеличить скорость реакции, то выход конечных продуктов при этом не возрастает (наоборот, может понижаться) [7]. Таким образом, реакция жидкофазного окисления углеводородов яв-

ляется самозатормаживающимся процессом, для которого характерно существование определенных пределных выходов продуктов реакции.

Если процесс жидкофазного окисления углеводов проводить в присутствии водной фазы (в эмульсии), то при добавке щелочи процесс может изменять скорость [8]. Однако роль водной фазы и pH среды все же остаются неясными. Совершенно не исследованным является вопрос о влиянии эмульгатора на процесс окисления углеводов в эмульсиях.

В связи с этим возникают очень важные вопросы кинетики эмульсионного окисления, топочимии отдельных стадий процесса, влияния электролитного состава водной фазы, соотношения фаз и ряд других вопросов. Влияние эмульгаторов (содержащих поверхностно-активный ион) на кинетику окисления углеводов должно обуславливаться, прежде всего, сопряженной растворимостью углеводов и образовавшейся гидроперекиси, а также изменением растворимости кислорода под влиянием эмульгаторов.

Настоящее сообщение посвящено в основном исследованию зависимости скорости процесса окисления углеводов в эмульсиях от соотношения между количествами углеводорода и воды, а также изучению влияния эмульгаторов \* на скорость окисления.

Объектами окисления избраны жирноароматические углеводороды с третичным углеродным атомом, так как они легко окисляются [10]. Окисление проводилось в трехгорлых колбах при перемешивании. Окисляемая смесь очищенного углеводорода (двукратная очистка  $H_2SO_4$ , потом промывка  $NaOH$  и водой до отсутствия обесцвечивания  $KMnO_4$ ) с водой помещалась в термостатированные при  $80^\circ$  реакторы. Эта смесь энергично перемешивалась рециклической мешалкой для более полного контакта с кислородом, который продувался со скоростью 20 мл/мин. В пробах, отобранных через определенные промежутки времени иодометрическим микрометодом [11], определялось содержание гидроперекиси отдельно в углеводородной и водной фазах. Кроме того, определялась сумма карбонильных соединений в пробах углеводородной фазы и количество выделяющегося при окислении углекислого газа. В водной фазе всегда содержалось 0,1 г-экв/л углекислого натрия, что создавало pH 9,9.

Мы начали работу с изучения объемного соотношения фаз (углеводород: водная фаза), а также pH среды на скорость окисления кумола в эмульсиях в отсутствие эмульгатора. На рис. 1 приведены полученные данные. В случае окисления углеводорода в гомогенной среде наблюдается значительно более медленное течение процесса по сравнению с окислением в присутствии водной фазы. Значение pH водной фазы заметно вли-

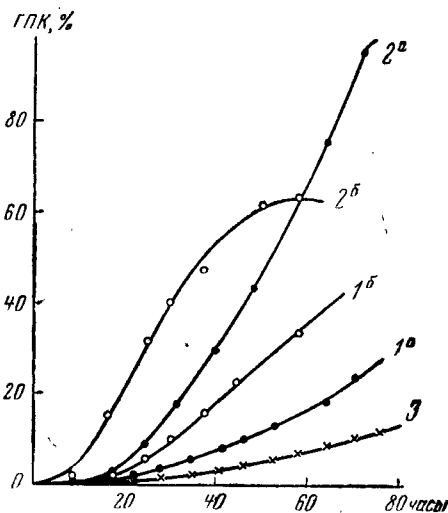


Рис. 1. Кинетические кривые выхода гидроперекиси кумола (ГПК) при различных соотношениях фаз (1—1 : 1; 2—1 : 4; 3 — в отсутствие водной фазы) и при pH водной фазы 9,9 (а) и 12,0 (б) в отсутствие эмульгатора

\* Коллоидно-химическая характеристика эмульгаторов была получена нами ранее [9].

яет на начальную скорость окисления. Кинетические кривые окисления при рН 12 имеют больший наклон, чем соответственные кривые при рН 9,9. Ясно, что начальная скорость окисления возрастает с повышением рН водной фазы, хотя при дальнейшем течении процесса при рН 12 скорость реакции уменьшается. Можно также сделать вывод, что уменьшение соотношения фаз (возрастание объема водной фазы) в изученных нами пределах значительно ускоряет процесс. Эти данные, подтвержденные и на других системах, показывают, что при окислении углеводов в эмульсиях процессы инициирования и образования гидроперекиси протекают в значительной мере в водной фазе.

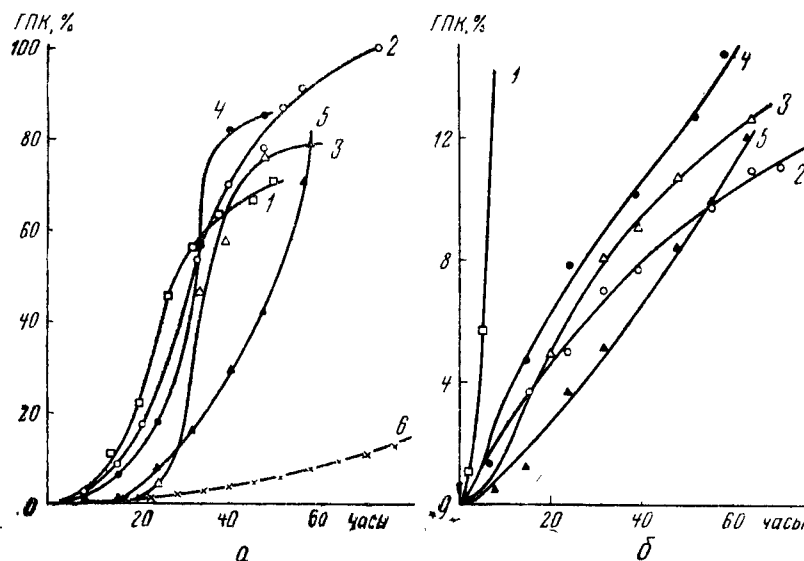


Рис. 2. Кинетические кривые выхода ГПК в углеводородной (а) и водной (б) фазах при окислении в эмульсиях (соотношение фаз 1 : 4, рН 9,9) в присутствии 2%-ных эмульгаторов:

1 — пальмитат калия; 2 — аэрозоль ОТ; 3 — лейнавол; 4 — наприлат натрия;  
5 — в отсутствие эмульгатора; 6 — в отсутствие водной фазы

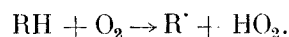
Значение водной фазы в эмульсионном окислении кумола и других углеводов особенно возрастает, как показывает опыт, в присутствии коллоидных электролитов (эмульгаторов), содержащих поверхностно-активный анион. На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления гидроперекиси кумола (ГПК) в присутствии различных эмульгаторов. Как видно из этих данных, при прочих равных условиях эмульгаторы ускоряют образование гидроперекиси. Роль эмульгаторов в этом случае не может быть полностью сведена к простому стабилизированию эмульсий, так как различие в природе эмульгаторов лишь немного изменяет степень дисперсности эмульсий, в то время как скорость накопления гидроперекиси меняется значительно.

Отметим также, что поглощенный кислород в начальной стадии реакций идет практически полностью на образование гидроперекиси (ГПК). При накоплении ГПК до 15—20% количество кислорода, превращаемого в гидроперекись, несколько уменьшается (до 90%). Конечный выход гидроперекиси в присутствии эмульгаторов (аэрозоль ОТ, пальмитат калия) составляет около 95% от окисляемого кумола, что по сравнению с выходом ГПК при гомогенном окислении в жидкой фазе (50%-ный предел)

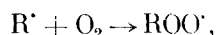
представляет значительное увеличение. Кроме того, при протекании реакции окисления в эмульсиях в присутствии эмульгаторов наблюдается изменение стабильности эмульсии: в течение первых 16—20 час. эмульсия кумола стабильна настолько, что для разделения фаз требуется продолжительное центрифугирование. Однако через некоторое время эмульсия становится значительно менее стабильной и быстро расслаивается.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при эмульсионном окислении углеводов инициирование реакции и образование гидроперекиси происходит главным образом в водной фазе. Начальное образование гидроперекиси в водной фазе обусловлено преимущественно увеличением растворимости кислорода в присутствии эмульгатора — коллоидного электролита. Растворимость кислорода в этом случае возрастает, как это установлено нами в дополнительных опытах, в несколько раз. В водной фазе содержится также и сопряженно растворенный углеводород, находящийся в исключительно благоприятных условиях для окисления вследствие повышенной концентрации кислорода.

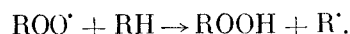
Зарождение цепи окисления может происходить по реакции:



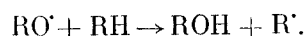
Дальше образуются радикалы  $ROO\cdot$ :



которые реагируют с молекулой углеводорода с образованием гидроперекиси



При этом генерируется свободный радикал  $R'$ , продолжающий цепь. Конечные продукты окисления образуются при распаде гидроперекиси, которая является продуктом, дающим вырожденное разветвление:



Распад гидроперекиси происходит в водной щелочной среде с заметно большей скоростью, чем в углеводородной среде. На термический распад гидроперекиси влияют не только ионы гидроксила, но и присутствие эмульгаторов (ускоряет или замедляет). Соответствующие данные приведены в таблице.

*Влияние природы эмульгатора на растворимость и константу скорости распада ( $k$ ) гидроперекиси*

Среда	Мицеллярный вес эмульгатора	Растворимость ГПК, % при 20°	$k \cdot 10^8$ при 98,5°	Среда	Мицеллярный вес эмульгатора	Растворимость ГПК, % при 20°	$k \cdot 10^8$ при 98,5°
Кумол . .	—	$\infty$	0,242	Аэрозоль ОТ 2%	83 400	3,39	1,270
Вода . . .	—	1,48	0,483	Каприлат Na 2%	—	1,61	2,080
Сода 0,1	—	1,38	1,570	Пальмитат K 2%	Гелеобразная структура	4,87	1,960
Некаль 2%	20 000	2,23	1,010	Лейканол 2%	31 800	1,98	1,830

Кроме специфического влияния эмульгатора на распад гидроперекиси, необходимо учитывать также и сопряженную растворимость гидроперекиси в водной фазе. Увеличение ее концентрации в водной фазе содействует генерированию свободных радикалов по приведенной выше схеме. Однако накопление гидроперекиси в водной фазе может происходить только до предела, определяемого ее растворимостью. При дальнейшем увеличении содержания гидроперекиси в реакционной смеси она переходит в углеводородную фазу (капли углеводорода), где ее распад протекает значительно медленнее. Таким образом, углеводородная фаза является своеобразным «депо» гидроперекиси. В связи с этим становится понятным уменьшение стабильности эмульсии в ходе процесса. При значительном накоплении гидроперекиси в углеводородной фазе она адсорбируется на границе раздела фаз вследствие того, что она имеет поверхностную активность. При этом понижается механическая прочность адсорбционного слоя эмульгатора и, следовательно, его стабилизирующее

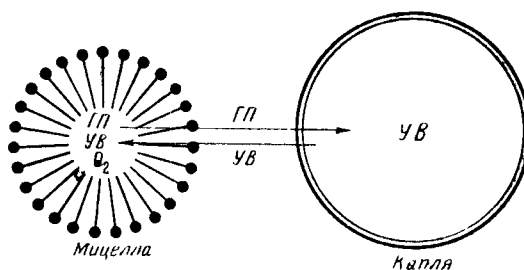


Рис. 3. Топохимическая схема эмульсионного окисления углеводов

действие. Такое накопление гидроперекиси в углеводородной фазе может также до некоторой степени объяснить увеличение выхода гидроперекиси при эмульсионном окислении углеводов.

Сказанное выше может быть проиллюстрировано следующей схемой (рис. 3). В мицелле сопряженно растворенный углеводород (УВ) окисляется кислородом с образованием гидроперекиси (ГП). При этом концентрация углеводорода уменьшается, а концентрация гидроперекиси увеличивается, превышая равновесную. Таким образом, часть гидроперекиси выталкивается в воду, откуда, вследствие ограниченной растворимости, она диффундирует в каплю углеводорода. В то же время мицелла пополняет свой запас углеводорода за счет диффузии последнего из капли в мицеллу.

Отметим дальше, что применение некоторых эмульгаторов в малых концентрациях не только не увеличивает скорости накопления гидроперекиси, но даже уменьшает ее при эмульсионном окислении углеводов (рис. 4). Таким эмульгатором является, например, некаль. При небольших концентрациях некаль несколько замедляет образование гидроперекиси, особенно в начальной стадии реакции. Это становится понятным, если учесть, что зарождение свободных радикалов (путем распада гидроперекиси) задерживается присутствием эмульгатора (см. таблицу). Однако при повышении концентрации коллоидного электролита до 5% после первоначального замедления присутствие некаля значительно увеличивает скорость окисления, что можно объяснить возрастанием сопряженной растворимости гидроперекиси в водной фазе, а также увеличением растворимости кислорода.



Таким образом, реакция эмульсионного окисления кумола газообразным кислородом ускоряется вследствие протекания основных стадий ее (иницирования и развития реакции образования гидроперекиси) в водной фазе, причем существенная и специфическая роль принадлежит эмульгирующему агенту. Применение эмульгатора создает возможность повышать выходы гидроперекиси, а также более легко управлять процессом.

В связи с высказанной гипотезой о протекании реакции эмульсионного окисления углеводов преимущественно в водной фазе, мы провели ряд опытов по эмульсионному окислению изопропилбензола в при-

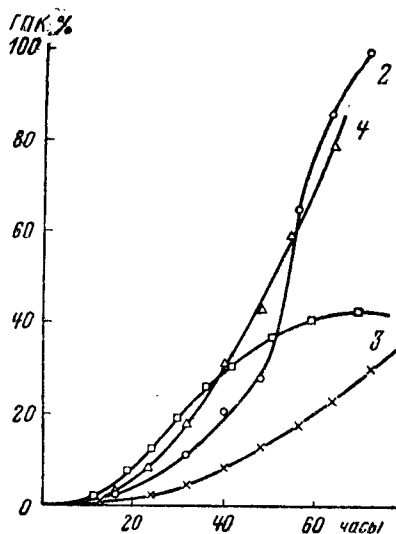


Рис. 4. Кривые выхода ГПК в присутствии эмульгаторов (условия опыта см. на рис. 2):

1 — 2%-ный некаль; 2 — 5%-ный некаль; 3 — 2%-ный аэрозоль ИБ; 4 — в отсутствие эмульгатора.

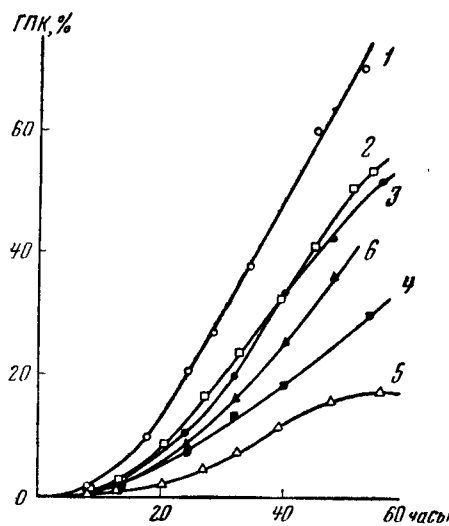


Рис. 5. Кривые выхода ГПК в углеводородной фазе (условия опыта см. на рис. 2) в присутствии катионзамещенных бентонитов:

1 — K<sup>+</sup>; 2 — Li<sup>+</sup>; 3 — NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 4 — Na<sup>+</sup>; 5 — H<sup>+</sup>; 6 — в отсутствие бентонита.

сутствии твердых эмульгаторов — бентонитовых глин горбского месторождения Закарпатской области — с различными замещенными катионами в количестве 1% на водную фазу. Отметим, что в их присутствии получают эмульсии значительно менее устойчивые, чем при стабилизации мылами (рис. 5). Используемые катионзамещенные бентониты отличаются по значениям теплот смачивания водой и углеводородной средой, т. е. по своей олеофильности [12], причем получается следующий ряд:



Исходя из этого, можно объяснить влияние бентонитов на скорость эмульсионного окисления кумола. Чем более олеофильной является поверхность бентонита, тем лучше на ней абсорбируется углеводород. Однако вследствие все же лучшей смачиваемости частичек порошка глины водой (коэффициент фильности для всех глин больше 1) основная часть бентонита во время реакции в эмульсии находится в водной фазе. Таким образом, адсорбированная на бентоните часть углеводорода переходит в водную фазу. Ввиду того, что, как это указывалось выше, процесс

окисления в основном протекает в водной фазе, часть углеводорода, перенесенная с бентонитом в воду, подвергается действию кислорода, адсорбированного на глине и перенесенного в водную фазу тем больше, чем больше  $\text{NH}_4$ -бентонита, а скорость окисления в присутствии  $\text{K}^+$ -бентонита должна быть выше, чем при применении  $\text{Na}^+$ -бентонита. Такая картина наблюдается в действительности. Что касается  $\text{H}^+$ -бентонита, то замедление реакции в его присутствии следует связывать с кислотными свойствами этой глины.

Присутствие ионов водорода на поверхности частиц бентонита замедляет реакцию самоокисления кумола, так как ионы  $\text{H}^+$  являются ингибиторами процесса.

Таким образом, роль бентонитов в процессе эмульсионного автоокисления кумола сводится к переносу углеводорода в водную фазу. Все сказанное подтверждает то, что процесс окисления углеводородов в эмульсиях протекает в основном в водной фазе. Наконец, последним вопросом, который мы затрагиваем, является вопрос о влиянии природы углеводорода (главным образом его молекулярного веса) на скорость окисления углеводородов в эмульсиях. Как было показано К. И. Ивановым [10], увеличение молекулярного веса углеводорода приводит к возрастанию его способности к окислению. Однако впоследствии Т. И. Юрженко с сотрудниками [13] показала, что окисление 1,1-дифенилэтана протекает медленнее, чем кумола. Мы задались целью проверить эти закономерности при эмульсионном самоокислении следующего ряда углеводородов: кумол, 1,1-дифенилэтан, 1-фенил-1-*n*-толилэтан, 1-фенил-1-*n*-кумилэтан. Эти углеводороды синтезировались нами путем конденсации стирола с ароматическими углеводородами (бензол, толуол, кумол) по методу Т. И. Юрженко и Н. В. Арефьева [14]. Как показали проведенные опыты (рис. 6), при эмульсионном окислении по способности окисляться эти углеводороды располагаются в следующий ряд: кумол > 1-фенил-2-*n*-кумилэтан > 1-фенил-1-*n*-толилэтан > 1,1-дифенилэтан.

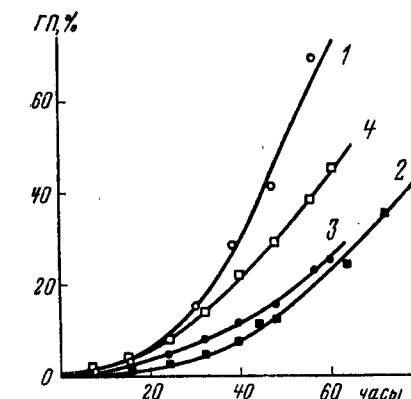


Рис. 6. Кривые выхода гидроперекиси при эмульсионном окислении (соотношение фаз 1:4) в отсутствие эмульгаторов

1 — кумола; 2 — 1,1-дифенилэтана; 3 — 1-фенил-1-*n*-толилэтана; 4 — 1-фенил-1-*n*-кумилэтана

Аналогичная картина наблюдается также при жидкофазном окислении в гомогенной среде. Таким образом, действительно 1,1-дифенилэтан окисляется медленнее, чем кумол. Однако в ряду других углеводородов подтверждается закономерность, найденная К. И. Ивановым о влиянии молекулярного веса на окисляемость углеводородов. Отметим также, что присутствие эмульгаторов также ускоряет окисление указанных углеводородов, причем сравнительная способность к окислению в ряду углеводородов остается такой же.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована скорость накопления гидроперекиси при окислении изопропилбензола газообразным кислородом в щелочных эмульсиях углеводородов. Показано, что увеличение рН водной фазы приводит к возрастанию начальной скорости накопления гидроперекиси.

К тем же результатам приводит увеличение относительного объема водной фазы.

2. Присутствие эмульгаторов увеличивает скорость эмульсионного окисления вследствие увеличения растворимости кислорода, углеводорода и гидроперекиси в водной фазе, где протекает инициирование и развитие реакции согласно предложенной схеме. Торможение реакции некоторыми эмульгаторами связано с их влиянием на термический распад гидроперекиси.

3. Твердые бентонитовые эмульгаторы с различной олеофильностью действуют на реакцию эмульсионного окисления кумола подобно мылам, т. е. их роль в значительной мере сводится к переносу углеводорода в водную фазу, в которой в основном протекает процесс окисления.

4. Изопропилбензол имеет большую способность к окислению, чем 1,1-дифенилэтан. Однако дальнейшее увеличение молекулярного веса углеводорода путем введения алкильных заместителей в фенильный радикал увеличивает способность углеводородов к окислению.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Ю р ж е н к о. ЖОХ, **16**, 1171 (1946).
2. W. D. H a r k i n s. J. pol. Sci., **5**, 217 (1950).
3. Н. Н. С е м е н о в. Сб. Проблемы окисления углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 13.
4. Д. Г. К н о р р е, З. К. М а й з у с, Н. М. Э м а н у э л ь. ДАН СССР, **99**, 415 (1954); И. В. Б е р е з и в, Е. Т. Д е н и с о в, Н. М. Э м а н у э л ь. Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 273.
5. Д. К. Т о л о п к о. ДАН, **104**, 101 (1955).
6. Н. М. Э м а н у э л ь. ДАН, **102**, 559 (1955).
7. Н. М. Э м а н у э л ь. Уч. зап. МГУ, вып. 174, 101 (1955).
8. G. P. A r m s t r o n g, R. H. H a l l, D. C. Q u i n n. J. Chem. Soc., **1950**, 666. G. S. S e r i f, C. F. H u n t, A. N. B o u r n s. Canad. J. Chem., **31**, 1229 (1953).
9. А. И. Ю р ж е н к о, Р. В. К у ч е р. ДАН СССР, **85**, 1337 (1952); Колл. журн. **14**, 249 (1952); Р. В. К у ч е р, М. А. К о в б у з. Колл. журн., **18**, 193 (1956).
10. К. И. И в а н о в. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
11. V. K o k a t n i g, M. J e l l i n g. J. Am. Chem. Soc., **63**, 1432 (1941).
12. А. В. Д у м а н с к и й, Ф. Д. О в ч а р е н к о. Колл. журн., **12**, 331 (1950); Ф. Д. О в ч а р е н к о, С. Ф. Б ы к о в. Бентонитовые глины Украины. Киев, Изд-во, 1955, стр. 29.
13. Т. И. Ю р ж е н к о, Д. К. Т о л о п к о, В. А. П у ч и н. Сб. Проблемы окисления углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 145.
14. Т. И. Ю р ж е н к о, Н. В. А р е ф ь е в. Аннотация научно-исследовательских работ Львовского политехнического института, серия хим., вып. 2, 16 (1955).

---

## ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ УГЛЕВОДОРОДОВ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

*М. С. Эвентова*

*(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)*

А. М. Бутлеров, формулируя теорию строения органических соединений, указал, что дальнейшее развитие выраженного здесь воззрения укажет, насколько химические свойства веществ зависят от химического строения.

Эта связь между строением и химическими свойствами подтверждается непрерывно в течение ряда лет. На кафедре химии нефти МГУ проводятся работы по выяснению связи между строением ароматических и нафтеновых углеводородов и их устойчивостью по отношению к действию кислорода при повышенной температуре.

Проводимое в совершенно одинаковых условиях окисление различных углеводородов позволяет, с одной стороны, сравнивать их по устойчивости к окислению и, с другой стороны, дает возможность представить себе химизм реакции и найти наиболее уязвимое звено молекулы исследуемого углеводорода.

Окисление синтезируемых нами углеводородов производится в «приборе МГУ», сконструированном П. П. Борисовым и сотрудниками [1], при 175° в течение 3 час. при скорости барботирования кислорода через окисляемый углеводород 6 л/час.

Периодической добавкой кислорода в приборе поддерживается атмосферное давление. Устройство «прибора МГУ», представляющего собой замкнутую систему, позволяет сохранить все продукты окисления для анализа.

Анализ газообразных продуктов окисления производится на приборе ВТИ; отбор проб газа при проведении опыта окисления производится каждый час. Полученные данные анализа позволяют установить реальное количество расходуемого кислорода, которое складывается из количества O<sub>2</sub>, добавленного для поддержания атмосферного давления в приборе, плюс количество кислорода, равное по объему количеству образовавшихся газообразных продуктов реакции: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и предельных углеводородов.

Жидкие продукты окисления анализировались следующим образом. Количество гидроперекисей устанавливалось иодометрическим титрованием пробы продуктов окисления; кислоты определялись титрованием щелочью и выделялись экстрагированием 5%-ным раствором соды; из содового раствора после подкисления они выделялись в свободном состоянии и разделялись по их способности перегоняться с водяным паром, по их растворимости в различных органических растворителях — эфире,

спирте, и т. д. Иногда вместе с кислотами отделялись и кислые смолы. Фенолы определялись бромометрическим титрованием и извлекались экстракцией 10%-ной щелочью.

В нейтральных продуктах наличие спиртов устанавливалось при помощи 3,5-динитробензоилхлорида, наличие эфиров по эфирному числу с последующим гидролизом для установления их составных частей, а карбонильные производные количественно определялись методом оксимирования по Нельсону [2] и идентифицировались в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, семикарбазонов и гидразонов. Остаток после отделения кислородных соединений перегонялся в вакууме в атмосфере азота; непрореагировавший углеводород отгонялся, а смолы оставались в перегонной колбе.

Наряду с другими углеводородами нами были изучены ароматические углеводороды, содержащие в своей молекуле два и три фенильных ядра. Рассмотрим два ряда дициклических углеводородов.

В одном ряду — симметричном — углеводороды имеют два фенильных ядра, связанных парафиновой цепочкой, содержащей 1—6 атомов углерода, причем фенильные кольца расположены на концах парафиновой цепочки; в другом ряду — несимметричном — углеводороды имеют тот же состав, но фенильные кольца в них связаны с одним и тем же атомом углерода парафиновой цепочки, а именно с тем, который находится на конце цепи. Оба гомологических ряда начинаются с одного и того же углеводорода — дифенилметана и соответствующие углеводороды в обоих рядах изомерны друг другу.

Сопоставление окисления таких углеводородов позволяло установить, как изменяется склонность к окислению с увеличением длины парафиновой цепочки в обоих рядах, а также сравнить окисление изомерных углеводородов обоих рядов.

В продуктах окисления углеводородов первого симметричного ряда были обнаружены: бензальдегид, бензойная, муравьиная и соответствующие двухосновные кислоты; для первых трех членов этого ряда наблюдалось образование фенола и соответствующей кислоты. Выделенные продукты могли быть получены только в результате образования дигидроперекиси и распада ее под влиянием кислорода и повышенной температуры. Таким образом, в нашем случае атака была направлена на  $\alpha$ -углеродные атомы парафиновой цепи, которые, как известно, мало стабильны и в молекуле исследованных углеводородов равноценны.

Как уже отмечалось, фенол образовался только при окислении первых трех членов этого ряда. Сравнение количеств фенола и бензальдегида и бензойной кислоты показывает, что распад идет в основном между  $\alpha$  и  $\beta$  углеродными атомами и в меньшей мере между  $\alpha$ -углеродным атомом и фенильным ядром. Распад по  $\alpha$  —  $\beta$ -связи при окислении следующих трех углеводородов является единственным.

В несимметричном ряду продукты окисления показывают, что процесс окисления идет однозначно и образуются одни и те же вещества. А именно: бензофенон, бензойная кислота, фенол, гидроперекиси и смолы, а также газообразные продукты окисления. Слабым звеном, по-видимому, во всех исследованных углеводородах является  $\alpha$ -углерод. Боковая цепь окисляется до газообразных продуктов.

Для выяснения процесса окисления в этом ряду один из углеводородов — 1,1-дифенилпропан — был исследован более подробно. Был поставлен ряд опытов окисления различной длительности (5, 15, 30, 60, 120 и 180 мин.). Как видно из рис. 1, гидроперекиси и бензофенон появляются уже через 5 мин. после начала опыта; фенол и бензойная кислота —

только через 30 мин. от начала опыта, когда скорость накопления бензофенона резко уменьшается. Этот момент характеризуется и появлением смол. Если же в начале опыта к углеводороду добавить бензофенон, то появление бензойной кислоты и фенола наблюдается уже через 15 мин. после начала опыта. По-видимому, распад бензофенона начинается тогда, когда количество его в окисляемой смеси достигнет предельной концен-

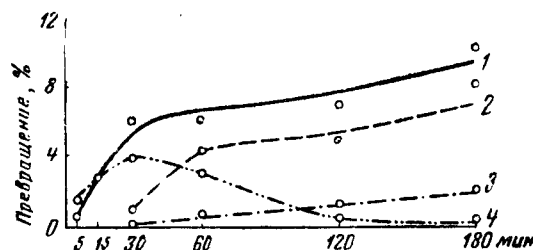


Рис. 1. Кривые накопления продуктов реакции

1 — бензофенон; 2 — смолы; 3 — бензойная кислота;  
4 — гидроперекись

трации и возникнет вторичный процесс, в результате которого бензофенон окисляется до фенола и бензойной кислоты. Образовавшийся фенол ингибирует процесс дальнейшего окисления углеводорода.

Таким образом, и в этом ряду наиболее слабым звеном молекулы оказался  $\alpha$ -углеродный атом.

Сравним теперь устойчивость исследованных углеводородов обоих рядов, которая устанавливалась как по количеству израсходованного кислорода, так и по количеству углеводорода, подвергавшегося окислению (рис. 2 и 3 и табл. 1).

Таблица 1

Зависимость количества окислившегося углеводорода от числа атомов С цепи углерода

Число атомов С в цепи	Количество окислившегося углеводорода, % от исходного	
	симметричный ряд	несимметричный ряд
1	11,8	
2	21,5	28,0
3	17,0	30,6
4	26,0	31,4
5	23,0	32,6
6	42,0	34,1

При этом выявляется интересная закономерность. В симметричном ряду склонность углеводородов к окислению возрастает с увеличением молекулярного веса по зигзагообразной линии: углеводороды с нечетным числом углеродных атомов более устойчивы, чем их соседние гомологи с четным числом углеродных атомов. О том же свиде-

тельствуют и кривые поглощения кислорода при окислении равномольных количеств углеводов.

Некоторое нарушение наблюдается для 1,5-дифенилпентана по количеству поглощенного кислорода. Вследствие вторичных процессов оно значительно превышает ожидаемое количество. Это является подтверждением того, что количество израсходованного кислорода не может быть единственным критерием степени окисляемости углеводорода.

В несимметричном ряду сравнительной устойчивостью отличается только первый член ряда; остальные углеводороды менее устойчивы, чем

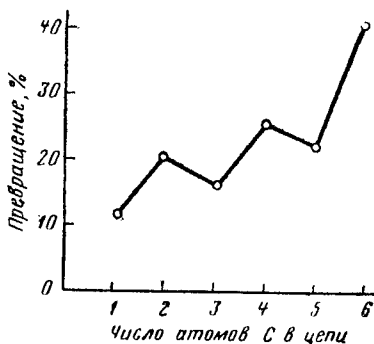


Рис. 2. Зависимость окисляемости углеводов симметричного ряда от числа атомов углерода в соединительной цепи

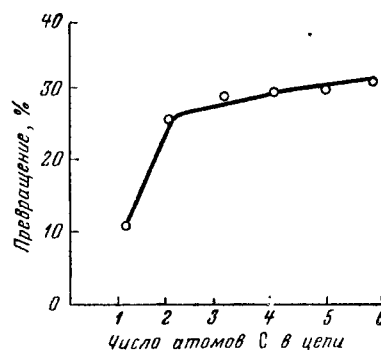
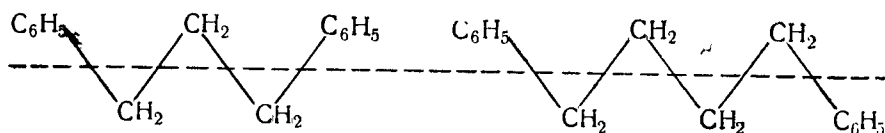


Рис. 3. Зависимость окисляемости углеводов несимметричного ряда от числа атомов углерода в боковой цепи

их изомеры в четном ряду, и склонность их к окислению возрастает с увеличением молекулярного веса довольно слабо (рис. 2). То же следует и из кривых поглощения кислорода. Сравнительная устойчивость дифенилметана объясняется принципиальным отличием его  $\alpha$ -углеродного атома: он вторичный, в остальных его гомологах  $\alpha$ -углерод третичный. Из ряда ранее описанных в литературе работ и наших работ следует, что если в  $\alpha$ -положении находится третичный атом углерода, то он и будет самым нестабильным.

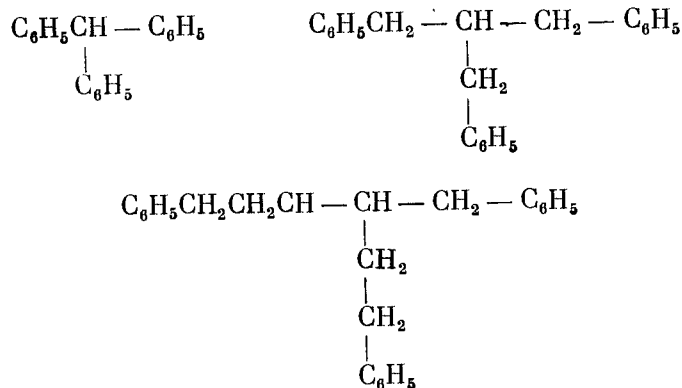
В химии известен ряд примеров изменения физических свойств в зависимости от четности или нечетности числа углеродных атомов в молекуле. Таковы температуры плавления двухосновных кислот, которые выше у кислот с четным числом углеродных атомов. Нами отмечается, что исследованные углеводороды симметричного ряда с четным числом углеродных атомов плавятся выше, чем с нечетным. Фальк и Нельсон [3] связывают подобную осцилляцию физических свойств с симметрией и асимметрией электронного облака в молекуле. Б. В. Некрасов [4] полагает, что конечные группы при нечетном числе углеродных атомов находятся по одну сторону от средней линии зигзага, а при четном — по обе стороны. Он видит в этом формальную аналогию с цис-трансизомерией. Для нашего случая в симметричном ряду расположение в соответствии с этим можно представить себе следующим:



## Окисление

Взято углеводорода, г	Получено неизменного углеводорода, г	Подверглось превращению, г	Расход кислорода, г	Продукты окисления,	
				углекислый газ	вода
30,9	20,1	10,8 (100%)	1,4	0,4 (3,3)	0,4 (3,3)

Для исследования в ряду трициклических углеводородов были приготовлены углеводороды, в основе которых лежит углеродный скелет наиболее устойчивых дициклических углеводородов симметричного ряда: дифенилметан, дибензилметан и ди- $\beta$ -фенилэтилметан. В них водородный атом при центральном углеродном атоме замещался радикалом, содержащим фенил и построенным точно так же, как и первые два заместителя. Таковы трифенилметан, трибензилметан и три-( $\beta$ -фенилэтил)-метан; все эти углеводороды имеют Т-образную структуру.



В продуктах окисления синтезированных трициклических углеводородов были обнаружены одни и те же вещества, а именно: бензальдегид, бензойная кислота, муравьиная кислота, газообразные продукты окисления и метановые углеводороды; последние образуются в результате термического крекинга, что подтвердилось их образованием при нагревании указанных углеводородов в атмосфере азота.

Полученные продукты окисления всех этих углеводородов указывают на атаку кислорода по  $\alpha$ -углеродным атомам; но является ли это направление единственным — не установлено; судя по глубокому разрушению парафиновой части молекулы с образованием CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и метановых газообразных углеводородов, должно иметь место направление атаки кислорода и по другим звеньям молекулы.

Интересно отметить, что повышение температуры опыта со 175 до 205° или удлинение времени с 3 до 6 час. в равной мере влияют не на качественный состав продуктов окисления, а на количества образующихся тех же продуктов окисления, которые при этом значительно возрастают.

При сравнении устойчивости к окислению ди- и трициклических углеводородов видно, что введение третьего фенильного ядра усиливает склонность к окислению трифенилметана и три-( $\beta$ -фенилэтил)-метана. Совершенно неожиданно трибензилметан обнаружил большую устойчивость при окислении.



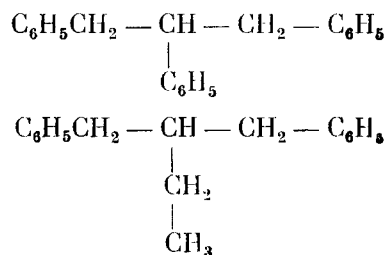
Таблица 2

## Фенилдибензилметана

% от превратившегося углеводорода					
фенол	бензойная кислота	муравьиная кислота	бензальдегид	смолы	потери
0,3 (2,5)	1,5 (12,3)	0,04 (0,3)	1,8 (14,8)	5,8 (47,5)	2,0 (16,4)

Казалось, что увеличение молекулярного веса и особенно наличие третичного атома углерода должны были значительно понизить его устойчивость по сравнению с дибензилметаном.

Существует мнение, что, где бы ни находился третичный атом углерода в молекуле, он является неустойчивым. Вопреки ожиданиям, трибензилметан, где третичный атом углерода находится в  $\beta$ -положении ко всем трем фенильным ядрам, имеет значительную устойчивость. Предположение, что подобная устойчивость связана с своеобразной симметрией молекулы, которое возникло при рассмотрении строения молекулы этого углеводорода, требовало экспериментального подтверждения. Для этого был синтезирован фенилдибензилметан, в котором подобная симметрия отсутствует: два фенильных ядра в нем находятся в  $\beta$ -положении, а третий — в  $\alpha$ -положении к третичному углеродному атому.



Как видно из табл. 2 такое нарушение симметрии привело к резкому понижению устойчивости углеводорода.

Если же вместо фенильного ядра трибензилпентана ввести метил в  $\beta$ -положении к третичному углеродному атому — этилдибензилметан, то устойчивость углеводорода еще больше падает (табл. 3).

Таблица 3

## Окисление этилдибензилметана

Взят углеводорода, г	Выделено неизменного углеводорода, г	Процент превращения	Подверглось превращению, г	Расход углеводорода, г	Продукты окисления, % от превратившегося углеводорода								
					углекислый газ	вода	фенол	бензойная кислота	муравьиная кислота	уксусная кислота	бензальдегид	смолы	потери
14	8,0	42,8	6 (100%)		9,0	1,3	5,2	20,6	1,3	2,6	11,9	43,9	4,2

Таким образом, устойчивость трибензилметана связана с своеобразной его симметрией, когда все трифенильные радикалы расположены в  $\beta$ -по-

ложении к третичному атому углерода. Не исключена возможность, что не только фенильные, но и другие одинаковые радикалы также будут способствовать устойчивости углеводородов; такое предположение требует экспериментального подтверждения.

#### ВЫВОДЫ

1. В работе исследовалась кинетика окисления различных углеводородов ароматического ряда, содержащих в молекуле два и три фенильных ядра.

2. В симметричном дигициклическом ряду углеводородов с двумя фенильными ядрами анализ продуктов позволяет сделать вывод о том, что окислительный процесс идет через дигидроперекиси с дальнейшим их распадом. Наиболее реакционноспособным оказались  $\alpha$ -углеродные атомы парафиновой цепи, причем распад по  $\alpha$  —  $\beta$ -связи является единственным. Склонность углеводородов к окислению возрастает с увеличением молекулярного веса по зигзагообразной линии, причем углеводороды с нечетным числом углеродных атомов более устойчивы.

3. В несимметричном ряду слабым звеном является также  $\alpha$ -углеродный атом, а боковая цепь окисляется до газообразных продуктов. Склонность углеводородов к окислению слабо возрастает с увеличением молекулярного веса.

4. В трициклических углеводородах наиболее атакуемы кислородом  $\alpha$ -углеродные атомы.

5. Показано, что трибензилметан, в котором третичный атом углеводорода находится в  $\beta$ -положении ко всем фенильным ядрам, имеет значительную устойчивость к окислению. Это, возможно, связано со своеобразной симметрией молекулы. Делается предположение, что подобная симметрия может повышать устойчивость и других соединений с нефенильными радикалами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Борисов, Б. Л. Зальдман. Уч. зап. МГУ, вып. 151, 85 (1954).
2. В. Н. Белов, Т. А. Дильман, Н. Г. Крохин, Л. М. Петрова, М. И. Скворцова. Химия и технология душистых веществ. М., Гизлегпром, 1953.
3. G. Falk, J. Nelson. J. Am. Chem. Soc., 32, 1637 (1910).
4. Б. В. Пекрасов. ЖРФХО, 60, 19 (1928).

---

**СИНТЕЗ АЛКИЛИРОВАННЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ  
РЯДА 1,1-ДИФЕНИЛЭТАНА  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА  
ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ**

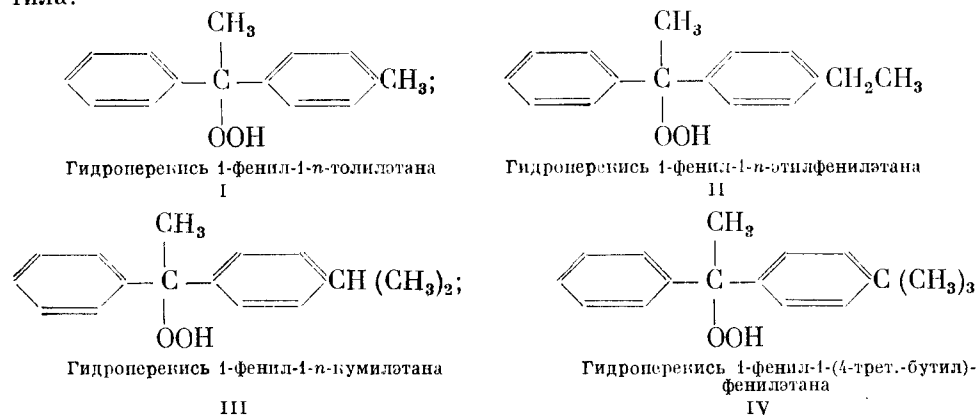
*Т. И. Юрженко, Е. С. Григорьева,  
Н. В. Арефьев и М. Р. Виленская  
(Львовский политехнический институт)*

Химия органических перекисных соединений имеет довольно многолетнюю историю, однако только в последние 12—15 лет отмечается необыкновенно бурное ее развитие в нашей стране и за рубежом. Интерес к перекисным соединениям проявился прежде всего в связи с тем, что они являются промежуточными продуктами важных процессов автоокисления, окисления и горения многих органических соединений, в том числе и углеводов, а также в связи с их значением в биологических процессах. В последнее время органические перекисные соединения приобрели важное и самостоятельное практическое значение при использовании в промышленности в качестве инициаторов процесса полимеризации, присадок к жидкому топливу и как промежуточных сырьевых продуктов при синтезе разнообразных кислородсодержащих органических соединений: спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, фенолов и др. Производство фенола через гидроперекись изопропилбензола в настоящий момент осуществляется в промышленном масштабе.

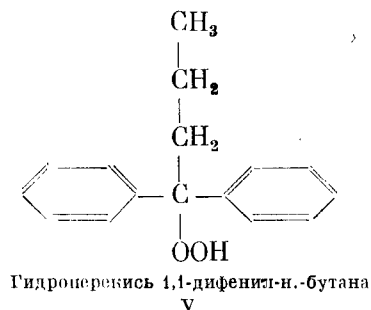
Наш интерес к органическим перекисным соединениям проявился в связи с изучением их в качестве инициаторов процесса полимеризации, и по этому вопросу был опубликован ряд работ [1, 3], причем для проведения этих работ нам пришлось предпринять и исследования по синтезу и термическому распаду ряда гидроперекисей [4—6]. Нами было выяснено, что среди многочисленных гидроперекисей различных типов особенно высокую иницирующую активность имеют третичные диарилзамещенные гидроперекиси, например гидроперекиси 1,1-дифенилэтана и 1,1-дифенилпропана. Следовательно, арилирование третичного углеродного атома, связанного с гидроперекисной группой, повышает иницирующую активность гидроперекисей и, как было нами выяснено, это в свою очередь связано с пониженной их термической устойчивостью. Наряду с этим, в ряде зарубежных работ [7,8] было показано, что иницирующая активность моноарилзамещенных гидроперекисей может быть повышена путем алкилирования бензольного ядра. Естественно возник вопрос, каким образом будут изменяться иницирующие свойства гидроперекисей при одновременном арилировании третичного углеродного атома (связанного с гидроперекисной группой) и алкилировании как одного, так и обоих бензольных ядер, а также удлинением алифатической цепи. Для выяснения поставленного вопроса и были предприняты исследования по

синтезу алкилированных диарилзамещенных гидроперекисей ряда 1,1-дифенилэтана и гидроперекиси 1,1-дифенил-*n*-бутана.

Таким образом, задачей настоящей работы является синтез гидроперекисей с содержанием в одном бензольном ядре в пара-положении следующих алкильных радикалов: метила, этила, изопропила и трет. бутила:



Кроме этого предусмотрен синтез диарильной гидроперекиси с удлиненной алифатической цепью следующего строения:



Синтез гидроперекисей осуществлялся методом автоокисления соответствующих углеводородов, которые в свою очередь синтезировались известными методами органической химии. Из окисленного углеводорода гидроперекиси выделялись в чистом виде и охарактеризовывались.

Однако сразу же выяснилось, что гидроперекиси оказались веществами жидкими, неперегоняющимися в вакууме без разложения или трудно кристаллизующимися. Следовательно, обычные методы выделения и очистки перекисных соединений оказались непригодными. В связи с этим в данной работе была поставлена также и задача разработки методики выделения из окисленного углеводорода и очистки такого рода гидроперекисей на основе хроматографии, которая в последнее время нашла широкое применение в химии.

#### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Прямого хроматографического метода выделения гидроперекисей, образующихся при автоокислении углеводородов, не известно. Из литературных данных известно только, что при помощи хроматографии удавалось производить разделение продуктов окисления молекулярным

кислородом сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот, где содержались и гидроперекиси [9], но не индивидуализировались. Кроме того, имеются указания на выделение из природной смеси при помощи хроматографии перекиси эргостерина и на применение отбеливающей глины, активного глинозема и флорида для очистки диэтилового и дибутилового эфира, а также бензинов от содержащихся в них перекисей [10]. В работах Эггерглюса [11] проведены обстоятельные исследования по адсорбции различных типов органических перекисных соединений на различных адсорбентах.

В данной работе применен один из методов молекулярной (адсорбционной) хроматографии — это метод жидкостной хроматографии с анализом хроматограммы промыванием десорбирующими растворителями. Разработка метода заключалась в следующем:

1. В ы б о р к о л о н н ы. В качестве колонн были применены обыкновенные бюретки на 25 мл размером 45×1 см, 50 мл размером 65×1 см и стеклянные трубки размером 100×1,2 см.

2. В ы б о р а д с о р б е н т а. В качестве адсорбентов были испытаны силикагель, алюмосиликат (отбеливающая глина) и продажная окись алюминия для хроматографии. Выяснено, что для выделения исследуемых нами гидроперекисей в качестве адсорбента может быть использована окись алюминия для хроматографии только определенной активности, т. е. с содержанием 6—8% воды, что соответствует промежуточной активности между II и III группами по Брокману. На силикагеле, алюмосиликате и окиси алюминия высокой активности гидроперекиси разлагаются. Установлено, что на активной окиси алюминия гидроперекиси разлагаются до кетонов и фенолов.

3. В ы б о р р а с т в о р и т е л я. После испытания в качестве растворителя петролейного эфира (35—70°) и бензола установлено, что для хроматографии гидроперекисей лучшим растворителем является петролейный эфир, обеспечивающий более полное выделение гидроперекисей и более высокую их чистоту.

4. П р е д в а р и т е л ь н а я п о д г о т о в к а о к и с л е н н о г о у г л е в о д о р о д а. В окисленном углеводороде наряду с гидроперекисью присутствуют фенолы, кислоты и различные окрашенные вещества, затрудняющие хроматографирование. Перед хроматографированием окисленный углеводород необходимо обрабатывать 5%-ным раствором едкого натра, затем извлекать его петролейным эфиром, промывать водой и высушивать в вакууме до просветления. После этих операций готовятся растворы окисленного углеводорода в петролейном эфире с содержанием гидроперекиси 5—7%.

5. П р о ц е с с х р о м а т о г р а ф и р о в а н и я. Приготовленный, как указано выше, раствор фильтруется через колонку, заполненную окисью алюминия, со скоростью 0,30—0,32 мл/мин до насыщения, т. е. до появления в фильтрате гидроперекиси. Контроль за хроматографическим процессом осуществляется качественной реакцией на гидроперекись. Для этого к 2—3 каплям фильтрата добавляется 2—3 капли ледяной уксусной кислоты и 1—2 капли насыщенного раствора подистого калия. Присутствие гидроперекиси устанавливается по выделению иода. После заполнения колонка промывается чистым растворителем для удаления исходного раствора до отрицательной реакции на активный кислород.

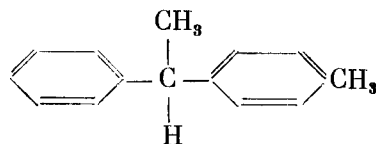
Десорбция гидроперекисей, в зависимости от степени активности адсорбента, производится смесью петролейного и диэтилового эфиров в отношении 1 : 1 или же чистым диэтиловым эфиром. На более активных препаратах

адсорбента необходимо применять диэтиловый эфир с добавкой этилового спирта в количестве 5%. После вытеснения гидроперекиси, что контролируется иодной пробой, адсорбент промывается чистым этиловым спиртом, а затем дистиллированной водой. Этиловый спирт снимает с адсорбента фенолы.

Окончательное выделение гидроперекиси происходит после отгонки растворителя (диэтилового эфира). Чистота выделенной гидроперекиси определялась содержанием активного кислорода, определенного иодометрическим методом. Чистые гидроперекиси затем подвергались дальнейшему изучению.

### СИНТЕЗ ГИДРОПЕРЕКИСИ 1-ФЕНИЛ-1-*n*-КУМИЛЭТАНА (I)

Углеводород 1-фенил-1-*n*-толилэтан



был получен по Крамеру с сотрудниками [12] конденсацией стирола с толуолом в присутствии серной кислоты. Углеводород тщательно очищался серной кислотой, 30%-ной щелочью, водой, сушился над безводным сульфатом магния и перегонялся в вакууме 2—3 мм рт. ст. Из 166 г стирола получено 130 г чистого углеводорода. Выход 43%. Чистый углеводород имел следующие константы:  $d_4^{20}$  0,985;  $n_D^{20}$  1,5660; найдено  $MR$  64,77; вычислено для  $C_{15}H_{16}$  64,27.

Автоокисление углеводорода производилось в стеклянной колбе из обыкновенного химического стекла при 80—82° в присутствии 0,1 *N* раствора NaOH при соотношении фаз 1 : 1 и при барботировании чистого кислорода 6—8 мл/мин. Скорость образования гидроперекиси характеризуется следующими данными:

Время, часы	24	48	67	96
Содержание гидроперекиси, %	3,56	11,84	16,17	25,0

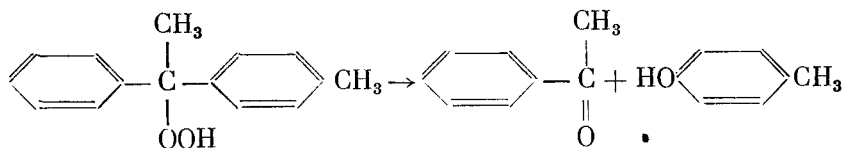
Хроматографированию было подвергнуто 30 г окисленного углеводорода на окиси алюминия с содержанием влаги 4,6 и 8%. При влажности окиси алюминия 4% гидроперекись выделялась 96—97%-ная, а при влажности 6 и 8% выделялась чистая 100%-ная гидроперекись. В качестве десорбента применялась смесь (1 : 1) петролейного и диэтилового эфира.

Чистая гидроперекись представляет собой бесцветную маслообразную жидкость с характерным для гидроперекисей запахом, не растворима в воде, но растворима в бензоле, спирте, диэтиловом эфире, труднее в петролейном эфире. Физические константы гидроперекиси:  $d_4^{20}$  1,123;  $n_D^{20}$  1,5820; найдено  $MR$  67,805; вычислено для  $C_{16}H_{16}O_2$  67,983. Инкремент для перекисной группы —0—0—, равный 3,715, взят из литературных данных [13, 14]. Мол. вес криоскопически (растворитель бензол): 224,4; 228,5; выч. 228,30.

Найдено, %:	C 78,82; 78,68;	H 7,38; 7,30;	O 6,80; 7,01
$C_{16}H_{16}O_2$ . Вычислено, %:	C 78,91;	H 7,09;	O 7,01

Строение гидроперекиси подтверждается исследованием продуктов ее распада на высокоактивной окиси алюминия в колонке для хроматогра-

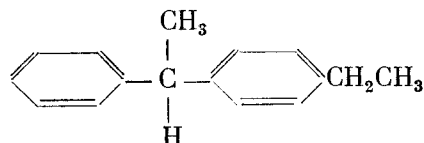
фирования. Продукты распада в колонке распределялись в разных зонах. В экстракте из одной зоны выделен ацетофенон в виде семикарбазона с т. пл. 195,5—196,5°. В спиртовом экстракте из другой зоны выделен *n*-крезол в виде бромпроизводного с т. пл. 48—49°. На основании обнаруженных продуктов предполагается, что распад данной гидроперекиси происходит по общей схеме:



Результаты исследования приводят к заключению, что синтезированное нами перекисное соединение является третичной гидроперекисью формулы (I), т. е. 1-фенил-1-*n*-толилэтангидроперекись-1.

### СИНТЕЗ ГИДРОПЕРЕКИСИ 1-ФЕНИЛ-1-*n*-ЭТИЛФЕНИЛЭТАНА (II)

Углеводород 1-фенил-1-*n*-этилфенилэтан строения



в литературе не известен и синтезировался, как и предыдущий, по методу Крамера конденсацией этилбензола со стиролом в присутствии серной кислоты. После тщательной очистки (как и для предыдущего углеводорода) полученный углеводород имел следующую характеристику: т. кип. 118—119° при 2 мм рт. ст.,  $d_4^{20}$  0,9743;  $n_D^{20}$  1,5610, найдено  $MR$  68,89; для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$  вычислено 69,89. Мол. вес: 209,4; выч. 210,3.

Найдено, %: С 91,06; Н 8,78  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$  Вычислено, %: С 91,38 Н 8,63

Автоокисление углеводорода производилось так же, как и в предыдущем синтезе и скорость образования гидроперекиси характеризуется следующими данными:

Время, часы	24	48	72
Содержание гидроперекиси, %	4,6	13,0	20,5

Выделение и очистка гидроперекиси из окисленного углеводорода производилась хроматографическим методом, с окисью алюминия пониженной активности, как описано выше. При однократном пропускании раствора через хроматографическую колонку достигается полное выделение и полная очистка гидроперекиси.

Чистая гидроперекись представляет собой очень вязкую, бесцветную жидкость с характерным для гидроперекисей запахом. Физические константы гидроперекиси:  $d_4^{20}$  1,101;  $n_D^{20}$  1,5755; найдено  $MR$  72,82; для  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$  вычислено 72,60. Мол. вес: 241,07; выч. 242,3.

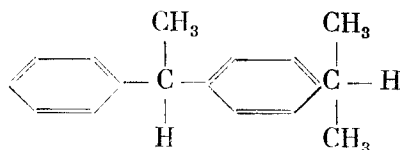
Найдено, %: С 79,10; Н 7,68; О 6,63  
 Вычислено, %: С 79,31; Н 7,46; О 6,61

Полученная гидроперекись подвергалась распаду по Карашу [15] в ледяной уксусной кислоте в присутствии хлорной кислоты. В продуктах распада получен ацетофенон в виде семикарбазона (т. пл. 196°) и *n*-этилфенол (т. пл. 44—47°), который легко обнаруживается и по очень неприятному запаху.

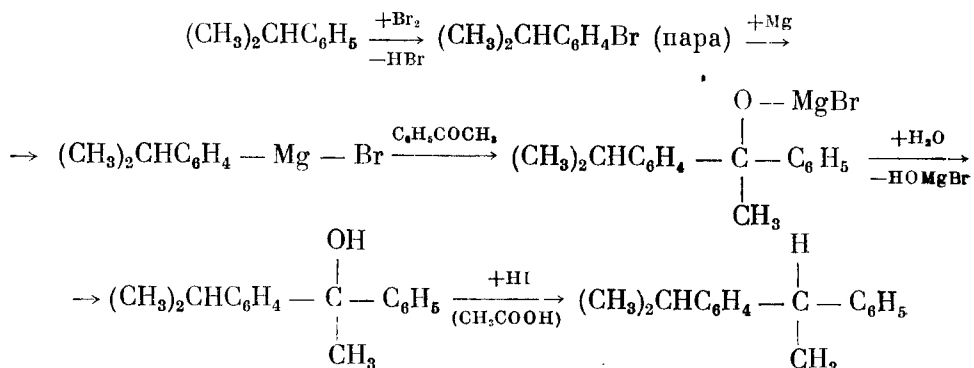
На основании полученных данных приходим к заключению, что синтезированное нами перекисное соединение является третичной гидроперекисью 1-фенил-1-*n*-этилфенилэтана формулы (II), т. е. 1-фенил-1-*n*-этилфенилэтангидроперекись-1. Данные по характеристике гидроперекиси подтверждают и строение исходного углеводорода.

### СИНТЕЗ ГИДРОПЕРЕКИСИ 1-ФЕНИЛ-1-*n*-КУМИЛЭТАНА (III)

Углеводород 1-фенил-1-*n*-кумилэтан строения



в справочной литературе также не описан. Для его получения вначале магнийорганическим синтезом получался соответствующий третичный спирт с последующим восстановлением его в углеводород. Данный синтез осуществлялся по следующей схеме:



Бромированием кумола получено 158 г *n*-бромкумола, выход 80% т. кип. 215—218°.

Фенил-*n*-кумилметилкарбинол в сыром виде представляет собой жидкость, неперегоняющуюся без разложения в вакууме 1—2 мм рт. ст. Разложение с выделением воды происходит при нагреве на масляной бане при 180°. Из неочищенного карбинола в количестве 300 г восстановлением было получено 130 г чистого углеводорода, перегоняющегося при 137—139° в вакууме 2—3 мм рт. ст. Физические константы углеводорода  $d_4^{20}$  0,964;  $n_D^{20}$  1,5530, найдена  $MR$  74,24; вычислена 73,50. Мол. вес: 223,64; 222,38; выч. 224,33.

Найдено, %: С 90,76; 90,59; Н 9,16; 9,26  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$  Вычислено, %: С 91,01; Н 9,99

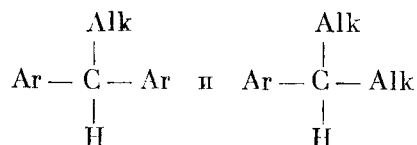
Строение углеводорода подтверждено распадом гидроперекиси.



Автоокисление углеводорода производилось при условиях, описанных выше, при которых скорость образования гидроперекиси характеризуется следующими данными:

Время, часы	46	88	158	222
Содержание гидроперекиси, %	3,6	15,5	44,4	53,4

Строение углеводорода характеризуется присутствием двух третичных групп C — H, занимающих неравноценное положение в молекуле:



Можно было поэтому ожидать образование трех гидроперекисей — двух моногидроперекисей и одной дигидроперекиси.

Хроматографическим методом выделена моногидроперекись. Полученная гидроперекись представляет собой вязкую, бесцветную жидкость, не растворима в воде, но растворима в органических растворителях. Физические константы гидроперекиси  $d_4^{20}$  1,079;  $n_D^{20}$  1,5670; найдено  $MR$  77,412; вычислено 77,219; Мол. вес: 251,6; 256,0; выч. 256,33.

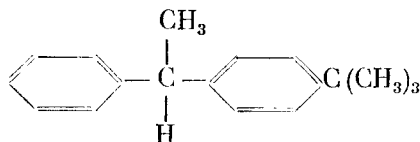
Найдено, %: С 79,63; 79,25; Н 7,92; 8,23; О 6,22; 6,26
С <sub>17</sub> Н <sub>20</sub> О <sub>2</sub> Вычислено, %: С 79,65; Н 7,86; О 6,24.

Положение гидроперекисной группы —ООН определялось разложением гидроперекиси на активной окиси алюминия и разделением продуктов распада на хроматографической колонке. Из экстракта одной зоны получен ацетофенон в виде семикарбазона с т. пл. 195°. Из спиртового экстракта второй зоны выделен *n*-изопропилфенол.

На основании продуктов распада можно предположить, что выделенная гидроперекись имеет строение 1-фенил-1-*n*-кумилгидроперекись-1 (III). В данных условиях она распадается по аналогичной общей схеме, как и предыдущие гидроперекиси. Таким образом, полученные данные показывают, что в углеводороде 1-фенил-1-*n*-кумилэтана связь C—H, находящаяся под влиянием двух арильных радикалов и одного алкильного, при гидропероксидации является более активной, чем связь C—H, находящаяся под влиянием одного арильного радикала и двух алкильных.

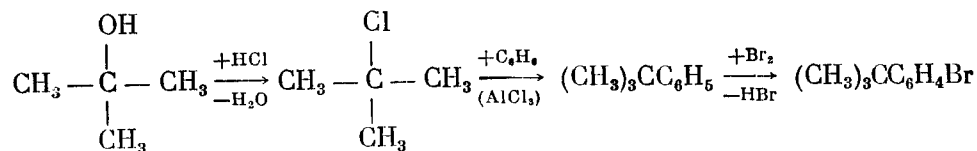
#### СИНТЕЗ ГИДРОПЕРЕКИСИ 1-ФЕНИЛ-1-(4-ТРЕТ. БУТИЛ)-ФЕНИЛЭТАНА (IV)

Углеводород 1-фенил-1-(4-трет. бутил)-фенилэтан строения



в справочной литературе не описан. Получение данного углеводорода осуществлялось тоже с применением магнийорганического синтеза

по следующей схеме:



Далее аналогично синтезу (III). Хлористый трет. бутил с т. кип. 49,5—52° получался с выходом 85—88%.

Трет. бутилбензол получался по методу М. Коновалова [16]. При этом изобутилхлорид заменялся на трет. бутилхлорид и синтез проводился при пониженной температуре —10°, —12°. При этих условиях трет. бутилбензол получался с т. кип. 166—168° с выходом 73%.

4-Бром-1-трет. бутилбензол получался бромированием трет. бутилбензола в присутствии в качестве катализатора иода и с учетом условий [17], которые установили, что в этой реакции образуется преимущественно пара-изомер. Главная фракция собиралась в пределах 112—114°. Выход продукта 78%. Бромид представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом, при охлаждении застывающую в кристаллическую массу и плавящуюся около +10°.

Фенил-4-трет. бутилфенилметилкарбинол получался магниорганическим синтезом из ацетофенона и 4-бром-трет. бутилбензола. В той же работе [17] установлено, что в реакцию с магнием в эфирном растворе вступает исключительно пара-изомер 4-бромида трет. бутилбензола, что подтверждается и нашими опытами, так как получался только один карбинол с выходом 75—80%.

В справочной литературе данный карбинол не описан. Это вещество, хорошо кристаллизующееся из петролейного эфира в виде игл, т. пл. 86—87°. Мол. вес: 251,40; 253,70; выч. 254,36.

Найдено, %: С 84,82; 84,62; Н 8,70; 8,86  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$  Вычислено, %: С 84,99; Н 8,72

Углеводород 1-фенил-1-(4-трет. бутил)-фенилэтан получался восстановлением карбинола иодистым водородом в ледяной уксусной кислоте, после очистки перегонялся в вакууме при 2—3 мм рт. ст. при 148—150°. Физические константы углеводорода:  $d_4^{20}$  0,960;  $n_D^{20}$  1,5508; найдено  $M_R$  78,88; вычислено 78,122. Мол. вес. 234,5; 235,08;  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ , выч. 238,35.

Найдено, %: С 90,25; 90,38; Н 9,35; 9,33  
 Вычислено, %: С 90,69; Н 9,30

Автоокисление углеводорода производилось в условиях, описанных выше, и скорость образования гидроперекиси характеризуется следующими данными:

Время, часы	48	96	165	214
Содержание гидроперекиси, %	5,2	23,0	42,2	53,3

До разработки хроматографического метода безрезультатно были испробованы различные способы выделения гидроперекиси: обработка концентрированным раствором NaOH, вымораживание из петролейно-эфирного раствора, отгонка углеводорода. Хроматографическим методом,

как и в предыдущих случаях, была легко выделена и данная гидроперекись в чистом виде.

Чистая гидроперекись 1-фенил-1-(4-трет. бутил)-фенилэтана представляет собой белое парафинообразное кристаллическое вещество с т. пл. 47—47,5°. Мол. вес: 269,92; 271,57; выч. 270,36.

Найдено, %: С 80,38; 80,40; Н 8,38; 8,45; О 5,92; 5,91  
 $C_{18}H_{22}O_2$  Вычислено, %: С 79,96; Н 8,20; О 5,92

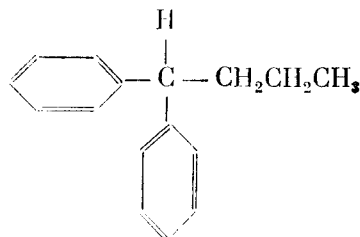
Строение гидроперекиси подтверждается ее восстановлением иодистым калием в ледяной уксусной кислоте до карбинола. Полученный при этом карбинол имел т. пл. 86°, как и исходный карбинол.

При распаде гидроперекиси на активной окиси алюминия обнаружены ацетофенон в виде семикарбазона (т. пл. 196°) и *n*-трет. бутилфенол в виде бромопроизводного (т. пл. 49—50°).

На основании полученных данных приходим к заключению, что синтезированное перекисное соединение является третичной гидроперекисью формулы (IV), т. е. 1-фенил-1-(4-трет. бутил)-фенилэтангидроперекись-1,

#### СИНТЕЗ ГИДРОПЕРЕКИСИ 1,1-ДИФЕНИЛ-*n*. БУТАНА (V)

Углеводород 1,1-дифенил-*n*. бутан строения



был получен, как указано в работе Клагеса и Гельмана [18], магниорганическим синтезом из бензофенона и бромистого пропана через дифенилпропилкарбинол, с последующим его восстановлением в углеводород. Карбинол по этому методу получается с малым выходом, всего около 20%, с обильным выделением побочных газообразных продуктов. При очень медленном прибавлении бензофенона и пониженной температуре (3—5°) удается выход карбинола повысить до 35%.

Полученный карбинол очищался перекристаллизацией из бензола и имел т. пл. 65° (по литературным данным [18] т. пл. 65°).

Восстановлением карбинола иодистым водородом в ледяной уксусной кислоте получался углеводород 1,1-дифенил-*n*. бутан, перегоняющийся при 86° и остаточном давлении 1—2 мм рт. ст., т. пл. 27°. В противоположность указаниям Клагеса и Гельмана, что углеводород кристаллизуется после 6 мес. стояния, в наших опытах углеводород закристаллизовался сразу же после восстановления карбинола.

Автоокисление 1,1-дифенил-*n*. бутана в жидкой фазе (без щелочного раствора) производилось в сосуде из обыкновенного стекла при 80°. Оказалось, что в этих условиях не накапливалось выше 8% гидроперекиси, при дальнейшем окислении происходит почти полное разложение гидроперекиси с образованием фенола, который выделен из окисленного углеводорода в кристаллическом виде, получен и трибромфенол с т. пл. 95°.

Лучшие результаты получились при автоокислении углеводорода в присутствии 0,1 *N* раствора NaOH при соотношении фаз. 1 : 1. Скорость

образования гидроперекиси в этих условиях характеризуется следующими данными:

Время, часы	48	72	120
Содержание гидроперекиси, %	7	12,7	15

Выделение гидроперекиси из окисленного углеводорода производилось хроматографическим методом, как описано выше. Для этого кристаллизацией углеводорода раствор гидроперекиси концентрировался до 23%, затем приготавливался петролейно-эфирный раствор окисленного углеводорода с содержанием гидроперекиси 4—5%. При одноразовом пропускании раствора через колонку достигается полное выделение гидроперекиси. Десорбция гидроперекиси производилась диэтиловым эфиром. После отгонки эфира гидроперекись кристаллизуется в чистом виде.

Чистая гидроперекись представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. 39°.

Найдено, %: С 79,11; 79,25; Н 7,11; 7,50, О 6,67; 6,61  
 $C_{16}H_{18}O_2$ , вычислено, %: С 79,33; Н 7,43; О 6,61.  
 Мол вес: найдено 240,6; выч. 242.

Строение гидроперекиси подтверждается восстановлением ее подистым калием в ледяной уксусной кислоте до карбинола с т. пл. 65°, как и у исходного карбинола.

Данная гидроперекись на окиси алюминия повышенной активности разлагается почти полностью с образованием бензофенона, в отличие от предыдущих гидроперекисей, которые распадались всегда с образованием в этих условиях фенолов.

На основании полученных данных приходим к заключению, что синтезированное нами перекисное соединение является третичной гидроперекисью 1,1-дифенил-н. бутана формулы (V), т. е. 1,1-дифенил-н. бутан-гидроперекись-1.

#### ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез гидроперекисей 1-фенил-1-*n*-толилэтана, 1-фенил-1-*n*-этилфенилэтана, 1-фенил-1-*n*-кумилэтана, 1-фенил-1-(4-трет. бутил)-фенилэтана, 1,1-дифенил-н.бутана.
2. Разработан метод хроматографического разделения гидроперекисей.
3. Показано, что для целей хроматографии пригодна окись алюминия с содержанием воды 6—8%, в то время как на силикагеле, алюмосиликате и окиси алюминия высокой активности гидроперекиси разлагаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Доклады на VII конференции по высокомолекулярным соединениям. 1952, стр. 51.
2. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева. ДАН СССР, 75, 547 (1950).
3. Т. И. Юрженко. Канд. диссертация. Химико-технологический ин-т, Казань, 1952.
4. Т. И. Юрженко, Г. Н. Громова, В. Б. Хайцер. ЖОХ, 26, 1505 (1946).
5. Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин. ДАН, 74, 85 (1950).
6. К. С. Григорьева, Т. И. Юрженко. ДАН СССР, 94, 881 (1954).
7. C. Fryling, A. E. Follett. J. Pol. Sci., 6, 59 (1951).
8. J. Kolthoff, E. Meehan. J. Pol. Sci., 9, 433 (1952).
9. D. Atherton, G. Hilditch. J. Chem. Soc., 1944, 105.
10. J. Yule, C. Wilson. Ind. Eng. Chem., 23, 1256 (1931); H. Schildwach-

- ter. Brennstoff-Chem., 19, 125 (1938); W. Dasler, C. D. Bouer. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 52 (1946).
11. W. Eggersglüss. Organische Peroxyde. Verlagchemie, Weinheim, 1951.
  12. G. Краемар, A. Spilker, P. Eberharolt. Ber., 23, 3269 (1890).
  13. N. Milas, D. Surgenor, L. Perry. J. Am. Chem. Soc., 68, 1617 (1946).
  14. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.—Л., Гостехиздат, 1949.
  15. M. S. Karasch, A. Fono, W. Nudenberg, A. S. Pashkus. J. Am. Chem. Soc., 72, 4 (1950).
  16. М. И. Коновалов. ЖРФХО, 27, 457 (1895).
  17. А. Е. Чичибабин, С. А. Елгазин, В. А. Ленгольд. ЖРФХО, 60, 347 (1928).
  18. A. Klages. S. Heilman. Ber., 37, 1451 (1904).

## СОПРЯЖЕННОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПРИ АВТООКСИЛЕНИИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

*Н. И. Мицкевич и Т. И. Сороко*  
(Институт химии АН БССР)

Ранее было показано [1, 2], что автоокисление дегидроабиетиновой кислоты сопровождается сопряженным с ним процессом декарбоксилирования. Представляло интерес проверить, является ли этот сопряженный процесс характерным и для других смоляных кислот, в частности абиетиновой и декстропимаровой.

Автоокислению абиетиновой кислоты посвящено значительное число работ [3—13], однако следует отметить, что ни в одном из проведенных исследований нет указаний на изменение состава газовой фазы над продуктами окисления.

Данные по декарбоксилированию смоляных кислот вообще немногочисленны, носят в основном качественный характер [14—16] и показывают, что декарбоксилирование смоляных кислот, даже в присутствии катализирующих добавок, наблюдается в заметной степени только выше 200°.

Наши опыты показали, что автоокисление как абиетиновой, так и декстропимаровой кислоты сопровождается сопряженным с ним процессом декарбоксилирования при температурах, значительно ниже 100°.

Абиетиновая кислота была получена изомеризацией спиртового раствора канифоли в присутствии соляной кислоты, с последующей перекристаллизацией ее из этилового спирта.

После десяти перекристаллизаций из спирта, абиетиновая кислота имела следующие физико-химические константы: т. пл. 172,0—173,2°; кислотное число 185,2; удельное вращение  $(\alpha)_D^{20} - 99,5^\circ$ .

Декстропимаровая кислота, выделенная из наиболее труднорастворимой фракции натриевых солей смоляных кислот с последующей перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты и спирта [17], имела следующие константы: т. пл. 216,2—217,7°,  $[\alpha]_D^{20} + 80,5^\circ$ , кислотное число 185,4.

Для исследования кинетики декарбоксилирования смоляных кислот, сопряженного с их автоокислением, применялась установка, основанная на принципе барботирования кислорода через раствор с использованием ртутного лабораторного циркуляционного насоса для перемешивания газа в системе [18]. Скорость перемешивания составляла 25—30 мл/мин. Выделяющаяся углекислота непрерывно поглощалась в ловушках с баритовой водой. О скорости автоокисления судили по количеству поглощенного кислорода, а о скорости декарбоксилирования — по количеству

$\text{BaCO}_3$ , образующегося в ловушках. Применялся технический кислород из баллона, очищенный путем пропускания через склянки, последовательно заполненные 50%-ным раствором  $\text{KOH}$ , хлористым кальцием, натронной известью и фосфорным ангидридом. Исследование проводилось в растворе нафталина, дифенила и бензола. Молярная доля абиетиновой кислоты в растворе составляла 0,175, декстропимаровой кислоты — 0,096.

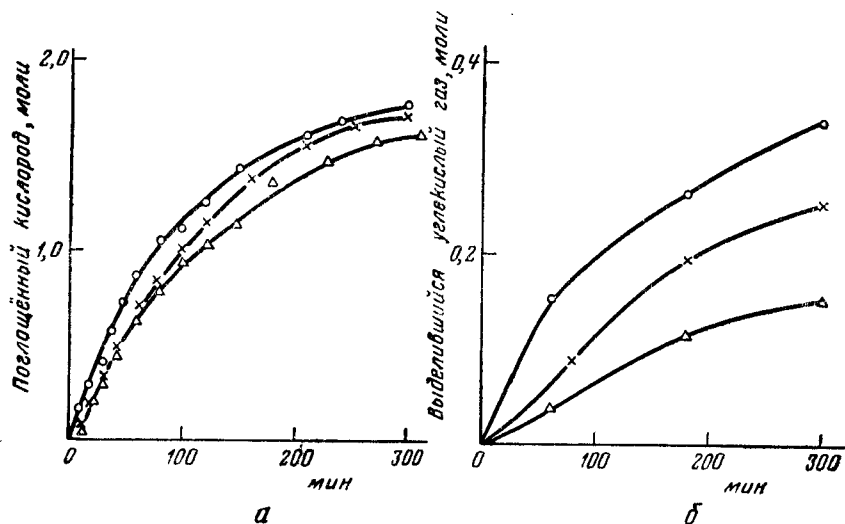


Рис. 1. Кинетические кривые автоокисления (а) и декарбоксилирования (б) абиетиновой кислоты в растворе дифенила в присутствии ацетата кобальта при различных температурах

$\Delta$  — 75,6°;  $\times$  — 85,6°;  $\circ$  — 95,7°

В ряде опытов проводился также анализ газа из реакционного сосуда при помощи аппарата ВТИ. Декарбоксилирование смоляных кислот дополнительно контролировалось по изменению кислотного числа продуктов окисления по сравнению с кислотным числом исходных кислот. В качестве инициатора окисления применялся ацетат кобальта марки чистый.

Абиетиновая кислота легче других смоляных кислот подвергается воздействию кислорода. В бензольном растворе в присутствии 1,0% ацетата кобальта как окисление, так и декарбоксилирование абиетиновой кислоты происходит уже при 20,3°.

При увеличении температуры опыта скорость как автоокисления, так и декарбоксилирования абиетиновой кислоты возрастает. При 30,3° за 6 час. (в аналогичных условиях) прореагировало 0,53 моля кислорода, а при 40,4° — 1,28 моля. Декарбоксилирование в этих двух опытах соответственно было равно 0,075 и 0,107 молей. Автоокисление абиетиновой кислоты при более высоких температурах проводилось в растворах нафталина и дифенила (кинетические закономерности для обоих растворителей аналогичны). Опыты проводились при 75,6; 85,6 и 95,7° в присутствии 1,0% ацетата кобальта.

Кривые автоокисления и декарбоксилирования при указанных температурах в растворе дифенила приведены на рис. 1.

Из рисунка видно, что при увеличении температуры на 20° степень окисления возрастает лишь на 11%. Декарбоксилирование же в этом температурном интервале возрастает более, чем в два раза (от 16,6 до 36,2%).

Опыты, проведенные при  $85,6^\circ$ , показали, что внесение 0,26% ацетата кобальта в окисляемый раствор абиетиновой кислоты приводит к небольшому увеличению скорости реакции по сравнению со скоростью, наблюдавшейся в отсутствие инициатора (рис. 2). Увеличение же концентрации инициатора в растворе от 0,26 до 3,0% вообще не вызывает ускорения процесса автоокисления и точки опытов, проведенных в присутствии различных количеств ацетата кобальта, достаточно хорошо укладываются на одну кривую.

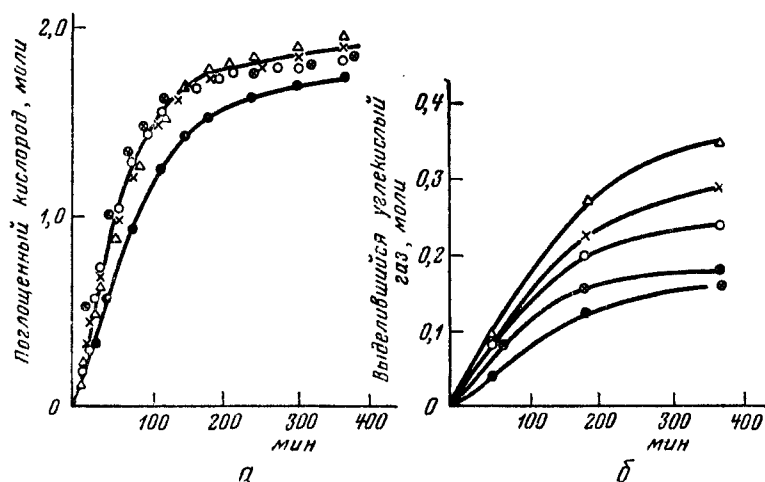


Рис. 2. Кинетические кривые автоокисления (а) и декарбоксилирования (б) абиетиновой кислоты в растворе дифенила в присутствии различных количеств ацетата кобальта

— без инициатора,  $\odot$  — 0,26%;  $\circ$  — 0,45%;  $\times$  — 0,88%;  $\triangle$  — 3,0%. Температура  $85,6^\circ$

Однако изменение концентрации инициатора приводит к весьма значительному изменению степени декарбоксилирования. Последняя увеличивается с ростом концентрации инициатора. На рис. 2 приведены также кинетические кривые декарбоксилирования абиетиновой кислоты в отсутствие инициатора и в присутствии 0,26; 0,45; 0,88 и 3,0% ацетата кобальта. Из рисунка видно, что увеличение концентрации ацетата кобальта от 0,26, до 3,0% приводит к возрастанию степени декарбоксилирования абиетиновой кислоты примерно в два раза.

На рис. 3 приведены кривые зависимости фактора индукции  $I$ , представляющего собой отношение количества выделившегося  $\text{CO}_2$  к поглощенному кислороду, от глубины реакции, характеризуемой количеством поглощенного кислорода к данному моменту времени, для ряда опытов по окислению абиетиновой кислоты.

Из рис. 3 видно, что значения фактора индукции, с одной стороны, несколько увеличиваются с глубиной превращения, а, с другой стороны, возрастают с увеличением концентрации ацетата кобальта.

Из данных рис. 1 были вычислены значения фактора индукции для опытов по автоокислению абиетиновой кислоты при различных температурах. Результаты вычисления (за 360 мин.), приведенные графически на рис. 4, показывают, что значения фактора индукции линейно изменяются с температурой.



Следует отметить, что декарбоксилирование абиетиновой кислоты происходит также и при ее автоокислении в кристаллическом состоянии. Однако в этом случае декарбоксилирование при  $85,6^\circ$  протекает более медленно и значение фактора индукции уменьшается до  $0,05-0,06$ . Особенно следует подчеркнуть, что декарбоксилирование абиетиновой кислоты

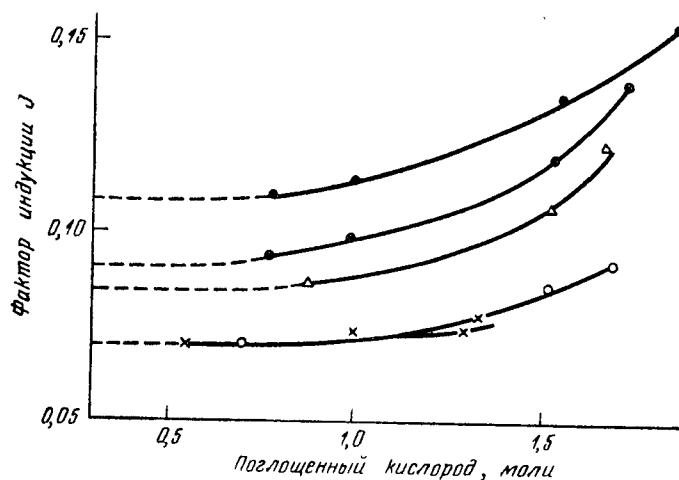


Рис. 3. Зависимость фактора индукции от количества поглощенного кислорода для абиетиновой кислоты в присутствии различных количеств ацетата кобальта

× — без ацетата кобальта; ○ — 0,1%; △ — 0,5%;  
 ⊙ — 1,0%; ● — 3,0%. Температура  $85,6^\circ$

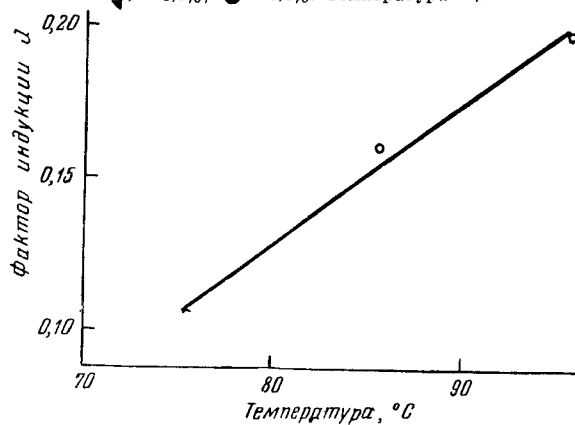


Рис. 4. Зависимость фактора индукции от температуры для абиетиновой кислоты

Растворитель — дифенил. Инициатор — 1,0% ацетата кобальта

наблюдается при ее автоокислении (как в растворе, так и в кристаллическом состоянии) и в отсутствие инициатора. Это говорит о том, что декарбоксилирование связано с процессом собственно автоокисления, вызывается им.

Автоокисление и сопряженное с ним декарбоксилирование декстропимаровой кислоты носят несколько иной характер, что, вероятнее всего, обусловлено различным отношением обеих кислот к кислороду. Декстро-

пимаровая кислота, в отличие от абиединовой, устойчива к воздействию кислорода [13, 20, 21]. Это подтверждается и нашими опытами. В растворе нафталина в отсутствие инициатора при  $85,6^\circ$  декстропимаровая кислота не окислялась (исследовано время до 6 час.). Внесение же инициатора сразу приводило к заметному поглощению кислорода, причем скорость окисления имела максимальное значение в начале опыта. В одном из опытов, проведенном в присутствии 0,08% ацетата кобальта, за 6 час. прореагировало 0,52 моля кислорода и выделилось 0,12 моля углекислого газа. Увеличение концентрации инициатора в растворе (рис. 5) приводило к увеличению как скорости окисления, так и скорости декарбонирования декстропимаровой кислоты.

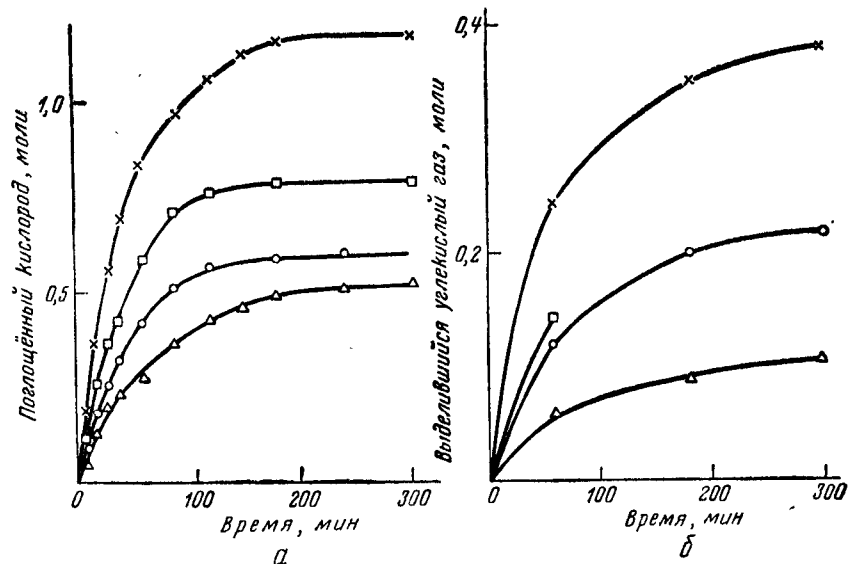


Рис. 5. Кинетические кривые автоокисления (а) и декарбонирования (б) декстропимаровой кислоты при различных концентрациях ацетата кобальта

× — 3,0%; □ — 1,0%; ○ — 0,27%; Δ — 0,08%. Температура  $85,6^\circ$

Это отличие в характере действия добавок ацетата кобальта на автоокисление и декарбонирование декстропимаровой кислоты по сравнению с абиединовой кислотой, в случае которой увеличение количества добавленного инициатора приводило только к увеличению скорости декарбонирования, обуславливает и иные закономерности в изменении фактора индукции. Действительно, для опытов по автоокислению декстропимаровой кислоты (табл. 1) значения  $I$  мало изменяются с увеличением концентрации добавленного инициатора и практически остаются неизменными в ходе процесса окисления.

(Наблюдаемые колебания значений  $I$  не носят закономерного характера и могут быть объяснены ошибками измерений.) Указанные выше закономерности для фактора индукции показывают, что сопряженность процессов автоокисления и декарбонирования наиболее наглядно проявляется в случае декстропимаровой кислоты.

Сопряженный характер декарбонирования при автоокислении абиединовой и декстропимаровой кислот подтверждается опытами по нагреванию нафталиновых растворов этих кислот при  $85,6^\circ$  в атмосфере азота. В этих условиях не наблюдалось изменения объема газа как в от-

Т а б л и ц а 1

Значения фактора индукции  $I$  для опытов по автоокислению декстропимаровой кислоты в растворе нафталина (молярная доля 0,096) при  $85,6^\circ$  в присутствии ацетата кобальта

Навеска декстропимаровой кислоты, г	Навеска инициатора, %	Значения фактора индукции, мин.		
		60	180	360
0,182	0,08	0,222	0,186	0,243
0,211	0,27	0,301	0,346	0,364
0,498	1,0	0,241	0,248	0,249
0,201	1,0	0,246	0,224	0,222
0,236	3,0	0,293	0,303	0,328

сутствие ацетата кобальта, так и с добавками его, а газ, взятый из реакционной зоны, не содержал углекислоты. Таким образом, в атмосфере инертного газа в примененных нами условиях процесс декарбосилирования не происходит.

Механизм процесса декарбосилирования, сопряженного с автоокислением, предложенный ранее для дегидроабиединовой кислоты [1], может быть распространен также на абиединовую и декстропимаровую кислоты. Этот механизм предполагает образование радикала кислоты по карбоксильной группе с последующим его декарбосилированием.

Т а б л и ц а 2

Степень декарбосилирования при автоокислении абиединовой кислоты

Декарбосилирование, %	
из количества осадка $\text{CaCO}_3$	из уменьшения кислотного числа продуктов
27,1	20,3
28,8	20,6
23,7	16,9
18,0	12,6

В табл. 2 приведены данные по определению степени декарбосилирования из уменьшения кислотного числа продуктов окисления по сравнению с кислотным числом исходной абиединовой кислоты и из количества образовавшегося осадка  $\text{CaCO}_3$ . Из этих данных следует, что образование углекислого газа происходит главным образом за счет декарбосилирования кислоты.

### ВЫВОДЫ

Показано, что низкотемпературное автоокисление абиединовой и декстропимаровой кислот сопровождается сопряженным с ним процессом декарбосилирования. Установление явления сопряженного декарбосилирования при окислении дегидроабиединовой [1], абиединовой и декстропимаровой кислот позволяет сделать вывод, что эти процессы характерны для всех смоляных кислот вообще.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев, Н. И. Мицкевич, Т. И. Сороко. Изв. АН БССР, № 2, 131 (1955).
2. Н. И. Мицкевич, Т. И. Сороко. Сборник трудов Института химии АН БССР, № 5, 174 (1956).
3. Б. А. Арбузов. ЖРФХО, 60, 707 (1928).
4. В. Н. Крестинский, Н. И. Персианцева, А. А. Новак. ЖПХ, 12, 1399 (1939).
5. В. Крестинский, А. Новак, Н. Комшилов. ЖПХ, 12, 1514 (1939).
6. Д. Тищенко, Н. Комшилов, К. Киссель, С. Малевская. ЖОХ, 20, 1225 (1950).
7. М. М. Павлюченко. ЖФХ, 18, 283 (1944); Уч. зап. БГУ, серия хим., № 14, 29 (1953).
8. G. Dupont, J. Levy. Bull. Soc., Chim. Fr., 47, 60, 147 (1930).
9. G. Dupont, J. Levy. C. r., 120, 189 (1929).
10. G. Dupont, J. Levy, J. Allard. Bull. Soc. Chim., Fr., 47, 942, 1302 (1931).
11. G. Dupont, J. Allard. Bull. Soc. Chim. Fr., 47, 1216 (1930).
12. Б. В. Ерофеев, Е. С. Осиповик. Изв. АН БССР, № 1, 103 (1955).
13. С. С. Малевская, Е. В. Казеева. ЖПХ, 21, 854 (1948).
14. G. A. Vassiliev. Bull. Soc. Chim. Fr., 14, 1080 (1947).
15. K. Lombard. Bull. Soc. Chim. Fr., 9, 833 (1942).
16. E. Fleck, S. Palkin. J. Am. Chem. Soc., 51, 247 (1939).
17. В. Н. Крестинский, С. С. Малевская, Н. Ф. Комшилов, Э. В. Казеева. ЖПХ, 12, 1840 (1939).
18. F. Pass, A. Schram. Monatshefte für Chemie, 85, 763 (1954).
19. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Л. Н. Сорокина. Уч. зап. БГУ, серия хим., № 20, 3 (1954).
20. В. В. Шкателов. О составе твердой части естественной смолы и канифолл. Минск, Изд-во АН БССР, 1939.
21. С. С. Малевская, С. Д. Харад. ЖПХ, 23, 153 (1950).

---

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ С ИОНОМ ИОДА

*В. В. Сараева*

*(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)*

При окислении органических веществ в качестве промежуточных продуктов окисления образуются перекисные соединения. Частично перекисные соединения стабилизируются, частично превращаются в карбонильные соединения, спирты, кислоты и другие продукты. Анализ перекисных соединений, даже в их устойчивой форме, представляет значительные трудности из-за отсутствия удовлетворительных аналитических методов. Наиболее распространен иодометрический метод анализа, но ввиду отсутствия данных о скоростях взаимодействия различных перекисных соединений трудно установить необходимое время реакции. Разграничение перекисных соединений при их совместном присутствии представляет еще большие трудности.

Кэдл и Хуфф [1] исследовали кинетику взаимодействия метилгидроперекиси, этилгидроперекиси и перекиси водорода с ионом иода в буферных растворах при рН 4 и 7. Авторы установили, что взаимодействие происходит по уравнению первого порядка по отношению к перекиси и вычислили значения констант скоростей реакции. Диэтилперекись в этих условиях за 2 час. 30 мин. практически не взаимодействует с ионом I<sup>-</sup>.

В данной работе проводилось исследование кинетики взаимодействия перекисных соединений с ионом иода при использовании в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты. Синтезировано 16 перекисей пяти различных типов: гидроперекиси гептана, изооктана, метилциклогексана, толуола, этилбензола, бутилбензола, тетралина [2, 3], трет. бутилгидроперекись [4]; перекиси метила [5] и ди-трет. бутила [6]; ацилгидроперекиси ацетила и формила [5]; ацилперекиси ацетила [7] и бензоила; диоксида алкилперекиси гептила [5] и циклогексида [8].

Кинетика взаимодействия перечисленных перекисей исследовалась в условиях, исключающих доступ кислорода. Измерение скорости нарастания окраски проводилось в кюветах с плоскопараллельными стенками на фотоэлектроколориметре ФЭК-1М. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые, характеризующие скорость взаимодействия гидроперекисей изооктана и этилбензола.

Гидроперекись изооктана количественно взаимодействует с ионом I<sup>-</sup> за 30 мин., гидроперекись этилбензола — за 10—15 мин. Наличие бензольного кольца в молекуле гидроперекиси приводит к увеличению скорости взаимодействия гидроперекиси этилбензола с ионом иода. На рис. 2 приведены данные для перекисей бензоила и ди-трет. бутила.

Перекись ди-трет. бутила в концентрации, близкой концентрации гидроперекиси изооктана, взаимодействует с ионом  $I^-$  в течение 200 мин. Перекись бензоила, содержащая в составе молекулы два бензольных

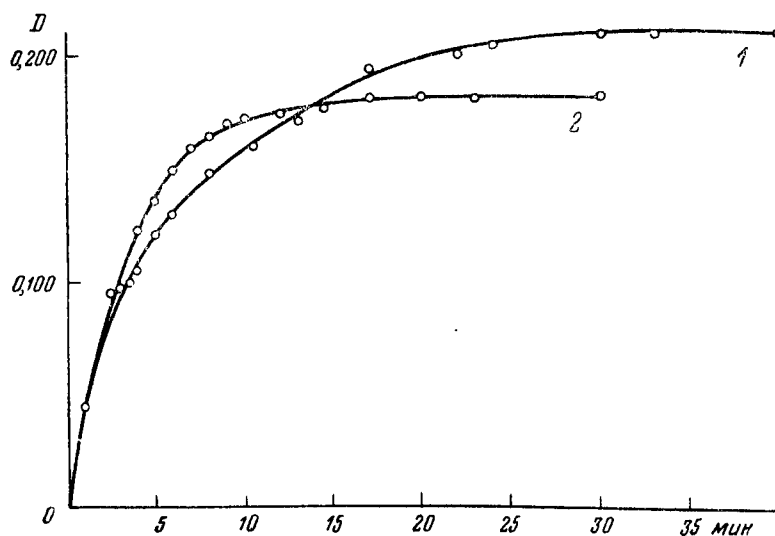


Рис. 1. Нарастание окраски  $I_2$  во времени при взаимодействии с ионом  $I^-$  — гидроперекисей:

— изооктана; 2 — этилбензола

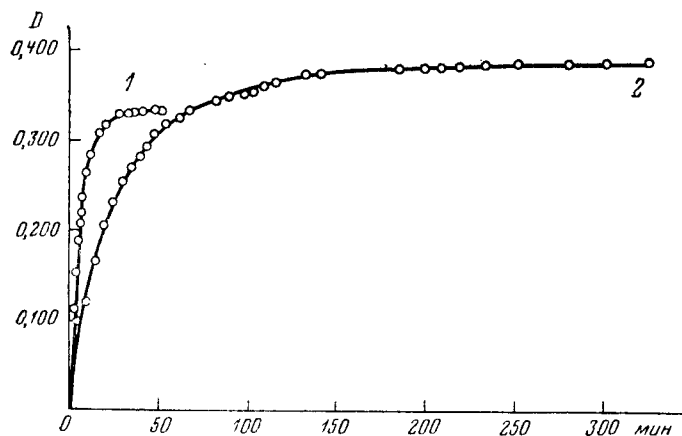


Рис. 2. Нарастание окраски  $I_2$  во времени при взаимодействии с ионом  $I^-$  — перекисей:

1 — бензоила; 2 — дитретичного бутила

кольца, взаимодействует с  $KI$  с большей скоростью. Реакция заканчивается за 30—40 мин. Различие в скоростях взаимодействия гидроперекисей и перекисей недостаточно для того, чтобы проводить разграничение. Обычно принято считать, что диалкилперекиси взаимодействуют с ионом  $I^-$  очень медленно и для полного протекания реакции необходимо 24 часа

взаимодействия. Из рис. 2 следует, что в уксуснокислой среде реакция протекает полностью за 4—5 час.

В водной среде, как упоминалось ранее, диэтилперекись за 2 час. 30 мин. практически не взаимодействует с ионом I<sup>-</sup>.

Реакция взаимодействия перекисных соединений с ионом иода, при условии постоянства его концентрации в растворе, является реакцией первого порядка по отношению к перекиси. Величины констант скоростей реакций приведены в таблице.

Константы скоростей реакции

Перекисное соединение	Константа скорости реакции $K$ , мин <sup>-1</sup>	Перекисное соединение	Константа скорости реакции $K$ , мин <sup>-1</sup>
Гидроперекись		Перекись бензоила . . . . .	0,15
формила . . . . .	0,86	Трет. бутилгидроперекись	0,15
ацетила . . . . .	0,80	Гидроперекись	
Дюксидигентилперекись	0,44	н. гептана . . . . .	0,14
Дюксидидиклогексилперекись . . . . .	0,43	изооктана . . . . .	0,14
Гидроперекись		метилциклогексана . . . . .	0,14
тетралина . . . . .	0,33	Перекись . . . . .	
толуола . . . . .	0,31	ацетила . . . . .	0,043
этилбензола . . . . .	0,28	ди-трет. бутила . . . . .	0,035
бутилбензола . . . . .	0,25	метила . . . . .	0,031

В значения констант входит постоянная величина концентрации иодистого калия. Так как отклонения от средних значений констант составляли  $\mp 7\%$ , то в таблице приведены только две значащие цифры.

Из таблицы следует, что различные типы перекисных соединений характеризуются определенными значениями констант скоростей реакции. Константы скоростей реакций перекисных соединений одного типа различаются незначительно. Присутствие фенильного ядра в молекуле увеличивает реакционную способность перекиси.

Следовательно, исследование кинетики выделения иода индивидуальной перекисью в ледяной уксусной кислоте в качестве растворителя дает возможность установить как количество перекиси, так и принадлежность ее к определенному типу. При анализе нескольких перекисей в тех же условиях можно определить их сумму. Несмотря на различия в скоростях взаимодействия перекисных соединений различных типов, дифференциацию провести не удастся. Употребление уксусной кислоты в качестве растворителя приводит к сокращению времени реакции.

#### ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие 16 органических перекисей пяти различных классов с ионом иода в присутствии ледяной уксусной кислоты.

2. Показано, что реакции взаимодействия перекисных соединений с ионом иода идут по первому порядку. Константы скорости для одного класса перекисных соединений различаются весьма незначительно. Наличие фенильного ядра увеличивает скорость реакции.

3. По кинетике выделения иода индивидуальной перекисью в ледяной уксусной кислоте представляется возможным установить как количество перекиси, так и принадлежность к определенному классу.

4. Дифференцирование перекисных соединений по скорости взаимодействия с ионом иода для различных классов провести не удалось.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. C a d l e, H. N y f f. J. Phys. Coll. Chem., 54, 1191 (1950).
  2. К. И. И в а н о в. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
  3. К. И. И в а н о в, В. К. С а в и н о в а, В. П. Ж а х о в с к а я. Сб. Проблемы окисления углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 111, 124.
  4. N. A. M i l a s, S. A. H a r r i s, J. Am. Chem. Soc., 60, 2434 (1938).
  5. W. E g g e r s g l ü s s. Organische Peroxide. Leipzig, 1951.
  6. N. A. M i l a s, D. M. S u r g e n o r. J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).
  7. C. G a m b a r j a n. Ber., 42, 4010 (1909).
  8. N. A. M i l a s, S. A. H a r r i s, P. C. P a n a g i o t a k o s. J. Am. Chem. Soc., 61, 2430 (1939).
-



---

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

*Л. К. Обухова*

*(Институт химической физики АН СССР)*

Имея в виду более глубокое изучение процессов, происходящих при окислении углеводов, мы разработали метод количественного определения индивидуальных кислот нормального строения с длиной углеродной цепочки от  $C_1$  до  $C_{10}$ . В качестве модельного примера для оценки возможностей метода был изучен процесс образования кислот при окислении *n*. декана. Следует отметить, что применение метода для разделения кислот нормального строения с большей длиной цепи, а также кислот изо-строения, требует дополнительной разработки. Наряду с этим необходимо указать, что описанный ниже метод может быть использован для выполнения более широкой программы исследования, а именно, для создания на его основе методики разделения и количественного определения большого класса соединений, содержащих карбоксильную группу.

Метод основан на следующих принципах.

1. Для разделения смесей кислот  $C_1$  —  $C_4$  — хроматографирование гидроксамовых производных на бумаге.

2. Для смесей кислот  $C_5$  и выше — принцип перегонки метиловых эфиров с носителем.

Первые несколько стадий, подготовляющих пробу к операции разделения, одинаковы в обоих случаях.

Метод первоначально разрабатывался на искусственных смесях полумикроколичеств (0,5—2,5 *м-экв*) кислот. Этот этап работы включал количественную проверку каждой стадии метода.

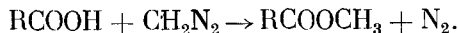
### ОТДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КИСЛОТ ОТ НЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для осуществления этой операции мы воспользовались приемом перегонки с водяным паром [1], предварительно переведя свободные кислоты в их соли-*Na*. Проба, содержащая смесь кислот, встряхивается с водяным раствором  $NaHCO_3$ , после чего нейтральные соединения отгоняются. Раствор солей кислот после охлаждения подкисляется стехиометрическим количеством  $H_2SO_4$  или  $H_3PO_4$  и вслед за тем кислоты отгоняются с водяным паром до нейтральной на лакмус реакции отгона. Водный конденсат нейтрализуется небольшим избытком водного *NaOH* и выпаривается на водяной бане до получения твердого осадка солей. Последний смешивается

вается с порошком  $\text{KHSO}_4$  и выделившиеся кислоты экстрагируются несколькими порциями сухого бензола. Часть бензольного раствора кислот отбирается на контрольное титрование.

#### МЕТИЛИРОВАНИЕ СМЕСИ КИСЛОТ ДИАЗОМЕТАНОМ

Газообразный диазометан, получавшийся из гидразингидрата и хлороформа по общепринятой препаративной методике [2], уносился из реакционного сосуда током азота и поглощался в сухом бензоле. Этим раствором (желто-зеленого цвета) мы пользовались для метилирования кислот. Сама реакция не сопровождается возникновением побочных продуктов и протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением



Выполнение операции метилирования сводится к приливанию раствора диазометана в бензоле к раствору кислот, полученному, как описано ранее; реакция считается прошедшей до конца, если желтый цвет очередной порции диазометана не исчезает. Избыток диазометана можно удалить, оставив раствор постоять некоторое время.

После того как проведены обе стадии, раствор метиловых эфиров в бензоле делится на две части, одна из которых анализируется на содержание кислот  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ , другая — на кислоты  $\text{C}_5$  и выше, причем наличие в пробе всех кислот не мешает ни одной из последующих стадий.

#### РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ $\text{C}_5$ И ВЫШЕ

Для разработки этой стадии анализа мы остановили свой выбор на методе ректификации, основываясь на том, что метиловые эфиры кислот нормального строения различаются по точкам кипения приблизительно на  $20^\circ$  для довольно большого числа гомологов.

Поскольку то количество смеси кислот, которым мы располагали, не позволяло с достаточной точностью оперировать со смесью метиловых эфиров в чистом виде, то для разделения эфиров посредством ректификации мы прибегли к методу перегонки с носителем.

Носитель должен иметь непрерывный диапазон температур кипения, границами которого могут быть температуры кипения легкокипящего и наиболее высоко кипящего эфиров. Кроме того, естественным и обязательным требованием к носителю является его индифферентный характер по отношению к метиловым эфирам.

Всем этим требованиям в достаточной мере отвечает смесь углеводородов, полученная после тщательной очистки смеси керосина и бензина.

Носитель готовится следующим образом. 200 мл керосина (или смеси с бензином) встряхиваются в делительной воронке с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (лучше использовать 5—10% олеум), потемневшая кислота удаляется. Очистка проводится до тех пор, пока кислота при соприкосновении с носителем только слегка желтеет. Отмытый от серной кислоты носитель кипятится затем с концентрированным спиртовым раствором  $\text{NaOH}$ , потом сушится и перегоняется. Несколько миллиметров носителя анализируются на содержание омыляемых соединений и если проба положительна, то кипячение со щелочью повторяется необходимое число раз. Чистый носитель, пригодный к употреблению, бесцветен, не желтеет при стоянии.

Для каждого опыта к раствору смеси эфиров добавляется 25—30 мл носителя. Такая смесь ректифицируется. Прибор для разгонки представляет собою ректификационную колонку лабораторного типа с 30 т. т.

Нагрев куба и внешний обогрев трубки точно регулируется. Трубка наполнена насадкой, изготовленной по методу А. И. Левина [3], из кусочков нихромовой спирали длиной 2—3 мм треугольного сечения со стороны отдельного витка 1 мм.

Для дальнейшей работы было необходимо установить, как меняется точка кипения эфиров в носителе. Было найдено, что каждый эфир при перегонке с носителем отгоняется в интервале температур на 20° ниже своей индивидуальной точки кипения, смещение для гомологов закономерно и иллюстрируется табл. 1.

Таблица 1

Температурные интервалы отгонки метиловых эфиров жирных кислот в носителе

Эфир	Т. кип. чистого эфира, °С	Температура отбора с носителем, °С	Эфир	Т. кип. чистого эфира, °С	Температура отбора с носителем, °С
$C_4H_9CO_2CH_3$	127,3	95—120	$C_7H_{15}CO_2CH_3$	193,0	170—190
$C_5H_{11}CO_2CH_3$	149,5	120—145	$C_8H_{17}CO_2CH_3$	214—215	195—215
$C_6H_{13}CO_2CH_3$	172,1	150—170			

Метиловые эфиры кислот более низкого молекулярного веса, чем валериановая, отбираются в соответствующих фракциях носителя, кипящих ниже 90°. Для оценки содержания эфира фракции анализировались методом омыления.

В табл. 2 даны результаты полного анализа модельной смеси кислот, прошедшей через все стадии методики.

Таблица 2

Разделение модельной смеси кислот

Кислота	Взято, г	Найдено, г	Погрешность, %	Кислота	Взято, г	Найдено, г	Погрешность, %
н. Валериановая . . . .	0,0645	0,0626	—4	н. Энантовая	0,0338	0,0358	+4
н. Капроновая	0,0575	0,0540	—6	н. Каприловая	0,0410	0,0414	+1

#### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ $C_1$ — $C_4$

Мы остановили свой выбор на методе хроматографического разделения на бумаге гидроксамовых производных этих кислот. Несомненными достоинствами выбранного метода являются: 1) сведение к нулю потерь, связанных с летучестью низших кислот, так как гидроксамовые производные — вещества твердые; 2) имеется возможность точных количественных определений, поскольку гидроксамовые производные образуют окрашенные комплексы с неорганическими ионами; 3) для получения гидроксамовых производных используется раствор метиловых эфиров кислот в бензоле, полученный ранее, наличие эфиров высших кислот анализу не мешает.

При разделении гидроксамовых производных жирных кислот нормального строения методом хроматографии на бумаге мы имеем дело с распределительной хроматографией, т. е. таким случаем, когда не имеют значе-

ния адсорбционные, ионообменные и другие свойства бумаги — носителя. Разделение нескольких веществ целиком определяется разностью величин их коэффициентов распределения между двумя жидкими фазами [4]. Характеристикой вещества в хроматографическом методе является величина  $R_f$ . При разделении гомологов разность между величинами  $R_f$  для предыдущего и последующего членов ряда соответствует изменению структуры молекулы вещества на определенный структурный элемент (например, группу —  $\text{CH}_2$  —), таким образом, величина  $R_f$ , являясь константой для данных физических условий разделения, открывает возможность структурного анализа и идентификации новых веществ [5].

В табл. 3 приведены величины  $R_f$ , полученные нами для смеси гидроксамовых производных кислот  $\text{C}_1$  —  $\text{C}_4$ .

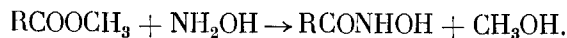
Таблица 3

Значения  $R_f$  гидроксамовых производных кислот  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ 

Гидроксамовые производные кислот	Значения $R_f$ (бутанол—уксусная кислота—вода=4:1:5)	Гидроксамовые производные кислот	Значения $R_f$ (бутанол—уксусная кислота—вода=4:1:5)
Муравьиной . . . . .	0,45	н. Пропионовой . . . . .	0,69
Уксусной . . . . .	0,55	н. Масляной . . . . .	0,81

### ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСАМОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Использовался стандартный раствор смеси метиловых эфиров муравьиной, уксусной, пропионовой и н. масляной кислот в сухом бензоле, содержащий в 1 мл  $3,4 \cdot 10^{-4}$  моль эфиров. Образование гидроксамовых кислот протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением:



1 мл стандартного раствора смешивается в 30 мл абсолютного эфира с 1 мл щелочного раствора  $\text{NH}_2\text{OH}$ , который готовится сливанием равных объемов 12,5%-ного раствора  $\text{NaOH}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  с 5,5%-ным раствором  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $0^\circ$ . Осадок  $\text{NaCl}$  отфильтровывается, фильтрат используют немедленно вследствие легкой окисляемости  $\text{NH}_2\text{OH}$  кислородом воздуха. Спиртовые растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  готовятся также перед употреблением [6]. Смесь стоит в течение 1 часа при комнатной температуре, затем к ней добавляют рассчитанное количество ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и отфильтровывают выпавший ацетат натрия \*. Фильтрат помещают в тот же сосуд, где проводилась реакция, и растворитель удаляют в вакууме. Осадок смеси гидроксамовых кислот растворяют в 95%-ном спирте, полученный раствор наносят на бумагу.

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Для разделения полученных гидроксамовых кислот использовалась бумага, изготавливаемая фабрикой им. Володарского. На лист размером  $40 \times 12$  см, отступая от края 5 см, наносят микропипеткой нужное коли-

\* Все употребляющиеся растворители (спирт, эфир) предварительно очищаются от альдегидов и эфиров и абсолютизируются.

чество приготовленного раствора. Для того чтобы пятно было по возможности менее расплывчатым, каждую вновь нанесенную порцию раствора просушивают током воздуха, на это же место наносят еще раствор и т. д.

В качестве камеры использовался стеклянный цилиндр высотой 50 см, диаметром 16 см, герметически закрывающийся. Растворителем служит равновесная смесь н. бутанол — уксусная кислота — вода в отношении 4 : 1 : 5 по объему. Верхний слой (бутанол) наливается на дно камеры и служит подвижной фазой, водный слой ставится в камеру в отдельном сосуде [7].

Бумагу с нанесенным раствором подвешивают в камере так, чтобы ее нижний конец на 2—3 мм был погружен в растворитель, и оставляют на 15—20 час. при комнатной температуре. После проявления хроматограмму сушат и опрыскивают раствором  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , на белом фоне проступают красные пятна комплексных соединений гидроксамовых кислот.

Раствор  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  готовится следующим образом [8]. Растворяется 0,4 г металлического железа или эквивалентное количество  $\text{FeCl}_3$  в 20 мл разбавленной (1 : 3)  $\text{HNO}_3$  и добавляется 15 мл 70%-ной  $\text{HClO}_4$ . Смесь выпаривается почти досуха, охлажденный остаток растворяется в 40 мл воды, переливается в колбу на 100 мл и доводится до метки 70%-ной  $\text{HClO}_4$ . Для опрыскивания применяется 1%-ный раствор в 95%-ном этаноле. Для уничтожения возможного избытка  $\text{NH}_2\text{OH}$ , который может восстанавливать  $\text{Fe}^{3+}$  и тем изменять интенсивность окраски пятна, к раствору для опрыскивания можно добавлять до 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗШИХ КИСЛОТ

Окраска Fe-гидроксаматов довольно устойчива в течение 1 часа после проявления, это позволяет измерять с достаточной точностью оптическую плотность окраски пробы.

Измерения оптической плотности проводились на спектрофотометре СФ-4 при 510 мкм в максимуме спектра адсорбции Fe-гидроксамовых комплексов.

На рис. 1 показан полученный нами спектр Fe-ацетилгидроксамата, он не отличается принципиально от известного в литературе [6, 7].

На рис. 2 черными кружками нанесены градуировочные кривые для Fe-формгидроксамата [1] и Fe-бутилгидроксамата [2], отображающие линейную зависимость оптической плотности раствора от концентрации (число молей) кислоты. Разброс относительно прямых светлых точек и треугольников, которые получены при оценке содержания вещества в окрашенной зоне на хроматограмме после разделения смеси, характеризует, таким образом, точность разделения. Градуировочные кривые для Fe-ацетил- и Fe-пропилгидроксаматов очень близки к прямой 2; метод чувствителен вплоть до концентраций  $0,1 \cdot 10^{-3}$  мол/л.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КИСЛОТ В ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ Н. ДЕКАНА

Оба описанные метода были применены для анализа на индивидуальные кислоты оксидата после 8 час. некатализируемого окисления н. декана.

В табл. 4 приведены результаты анализа.

Таблица 4

Состав оксида некатализируемого окисления н. декана

Кислота	Содержание, % от суммы кислот	Кислота	Содержание, % от суммы кислот
Муравьиная . . . . .	Следы	н. Капроновая . . . . .	15,2
Уксусная . . . . .	12,4	н. Энантовая . . . . .	11,3
н. Пропионовая . . . . .	10,2	н. Каприловая . . . . .	5,4
н. Масляная . . . . .	15,2	Пеларгоновая . . . . .	4,8
н. Валериановая . . . . .	19,5	Каприновая . . . . .	Следы

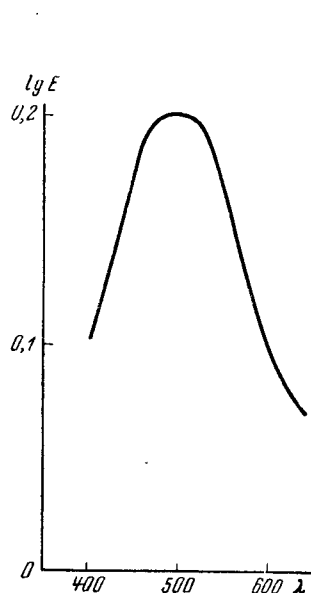


Рис. 1. Спектр адсорбции Fe-ацетилгидроксамата

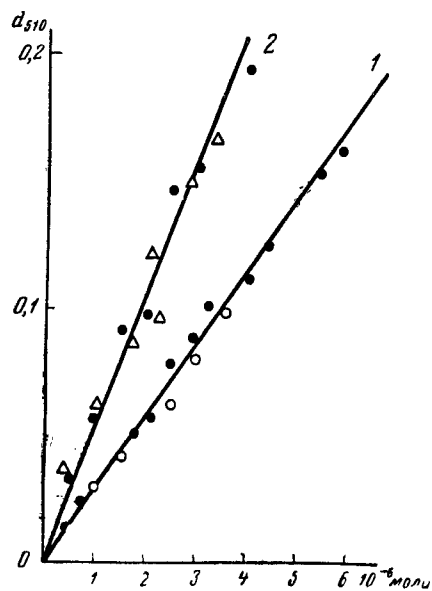


Рис. 2. Градуировочные прямые: 1 — Fe-формгидроксамат; 2 — Fe-бутилгидроксамат

## ВЫВОДЫ

1. Предложен метод количественного определения жирных кислот нормального строения в их смесях: для смеси кислот  $C_1 - C_4$  — хроматографическое разделение гидроksamовых производных на бумаге, для смеси кислот  $C_5 - C_9$  — разгонка метиловых эфиров этих кислот с носителем.
2. Метод может быть использован для анализа продуктов окисления н. парафинов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Reine, F. H. Garner. Trans. Farad. Soc., 47, 896 (1951).
2. В. Эйстерт. Новые методы препаративной органической химии, М., ИЛ, 1950: стр. 91.
3. А. И. Левин. Нефть. хоз-во, № 10, 40 (1949).
4. A. J. P. Martin. Biochem. Soc. Symposia, 3, 4 (1949).
5. E. R. Reichl. Monatsh. Chem., 86, 1, 69 (1955).
6. A. R. Thompson. Australian J. Sci. Research, B 4, 180 (1951).
7. A. R. Thompson. Australian J. Sci. Research, A 3, 129 (1950).
8. U. T. Hill. Ind. Ing. Chem., 18, 317—319 (1946).

---

## ОКИСЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

*И. А. Мошкин*

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти  
и газа и получению искусственного жидкого топлива)*

В нефтяной промышленности все большее значение приобретает процесс окисления твердых углеводородов — парафинов для получения синтетических жирных кислот. В свете решений XXI съезда КПСС о замене пищевых жиров в промышленности синтетическими продуктами перед нефтяной промышленностью стоят вопросы: о подборе сырья для процесса с целью увеличения его ресурсов, изучения всех продуктов, получаемых при окислении как основных, так и побочных для их максимального использования в народном хозяйстве, исследования возможности изменения технологии процесса в сторону его рационализации и сокращения расхода вспомогательных материалов. Эти вопросы представляют предмет изучения во Всесоюзном научно-исследовательском институте нефтяной промышленности (ВНИИНП).

В настоящей статье о работах в указанных направлениях, имеющей характер предварительного сообщения, не будем касаться сырьевого вопроса. Можно только упомянуть, что работами Н. И. Велизарьевой доказана пригодность для окисления в жирные кислоты парафинов, получаемых из восточных сернистых нефтей. Существующие методы получения и очистки этих парафинов дают возможность иметь парафины лишь со следами серы и содержанием масел не более 2%. Наиболее приемлемыми для окисления являются парафины, выкипающие в пределах 320—450°.

В настоящей работе несколько более подробно остановимся на исследовании состава смесей синтетических жирных кислот, на исследовании нейтральных кислородсодержащих соединений, содержащихся во вторых неомыляемых и на поисковых работах по проведению процесса термического облагораживания синтетических жирных кислот не в щелочной среде.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СМЕСЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

*(работа выполнена И. П. Ладыжниковой)*

Синтетические жирные кислоты, получаемые в качестве целевого продукта при окислении парафина, представляют собой смесь, состоящую в основном из монокарбоновых кислот различного молекулярного веса

и возможно различного строения, а также содержащую в качестве примеси непредельные соединения, эфиры, лактоны и соединения, имеющие карбонильную или гидроксильную группы.

Получение характеристики этой смеси путем фракционирования продуктов в вакууме не всегда дает желаемые результаты. Высокая температура кипения высших жирных кислот, нестабильность их при этих температурах, трудность осуществления фракционирования в стандартных условиях, — все это вместе взятое не позволяет считать эту характеристику достаточно надежной.

Для определения фракционного состава смесей жирных кислот нами выбран адсорбционный метод. За основу взят метод анализа, разработанный для определения группового углеводородного состава нефтяных фракций\*.

Первые работы, проведенные в 1950—1951 гг. Г. И. Эпштейн, показали, что указанный метод вполне пригоден с точки зрения оценки жирных кислот. Более детальная разработка методики разделения смеси жирных кислот была проведена в 1955—1956 гг.

Основная часть установки для адсорбционного анализа состоит из колонки (рис. 1), в верхней части которой имеется расширение, через которое вводится анализируемая смесь и десорбенты. Нижняя часть снабжена краном. В узкой части колонки помещается 100 г сорбента. Диаметр этой части 2 см. Колонка снабжена муфтой с электрообогревом.

Условия анализа в основном сводятся к следующему:

- 1) сорбент — силикагель марки АСК;
- 2) соотношение количеств испытуемого продукта и сорбента 1 : 10;
- 3) разбавление испытуемого продукта растворителем (бензол) 1 : 3;
- 4) последовательность применения и количество десорбирующих жидкостей (на 10 г продукта):
  - а) десорбент — бензол 300 мл,
  - б) десорбент — смесь бензола и спирта, (95% бензола, 5% спирта) — 200 мл, (90% бензола, 10% спирта) — 100 мл,
  - в) десорбент — спирт — 300 мл;
- 5) температурный режим — 35°;
- 6) скорость вытекания жидкости из колонки 2 мл/мин.;

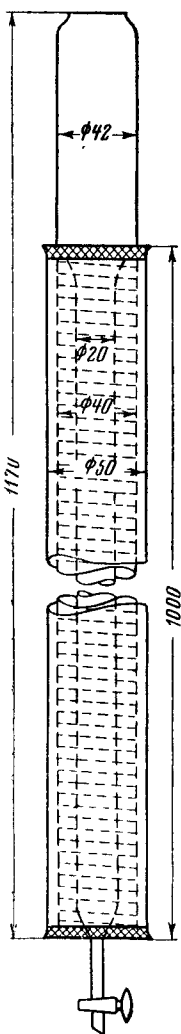


Рис. 1. Адсорбционная колонка

7) оптимальный объем отбираемой фракции зависит от цели, поставленной перед анализом. Максимальная четкость разделения достигается при отборе по 10 мл. Опыты, целью которых является приблизительная оценка кислот, можно проводить с отбором фракций большого объема.

Порядок проведения анализа следующий. В колонку, заполненную силикагелем марки АСК, вносят 10 г испытуемой смеси кислот, раство-

\* Методы исследования нефти и нефтепродуктов. М., 1955.



ренной в бензоле (предварительно силикагель смачивается бензолом). Когда весь продукт впитывается в силикагель, подают десорбирующие жидкости.

Выходящий из колонки фильтрат собирают в градуированные пробирки. От каждой отобранной фракции отгоняют растворитель. Отгонку ведут на водяной бане в токе инертного газа, после чего определяют вес и кислотное число оставшегося продукта.

Этим методом можно разделить синтетические жирные кислоты на две группы, резко отличающиеся друг от друга: первую, десорбируемую бензолом и смесью бензола со спиртом, и вторую — десорбируемую этиловым спиртом. Для иллюстрации в табл. 1 приведены данные по характеристике указанных групп кислот, полученных окислением на опытной установке ВНИИ НП грозненского парафина. В той же таблице дана характеристика исходных синтетических кислот. Данные по адсорбционному разделению этих кислот приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 1

*Характеристика смеси сырых синтетических жирных кислот и кислот, выделенных из них путем адсорбционного анализа*

Характеристика продукта	Исходные синтетические жирные кислоты	Кислоты	
		первой группы	второй группы
Количество, % СО *	100	76,5	22,6
Кислотное число . . .	242	186—281 **	260**
Эфирное » . . . . .	0	0	—
Иодное » *** . . .	11	6	25
Карбонильное », % СО	0,25	0	1,1
Содержание неомыляемых, % . . . . .	3,5	—	13,7

\*.Количество выражено в процентах к исходным синтетическим кислотам. Общее количество десорбированных кислот составляет 99,1%.

\*\* Кислотные числа первой группы кислот определялись в каждой фракции отдельно. Кислотное число второй группы кислот дано как среднее для всей группы.

\*\*\* Определение иодного числа в данной работе проводилось по пиридинсульфатбромидному методу.

Таким образом, в первую группу кислот, извлекаемую первыми двумя десорбентами, т. е. бензолом и смесями его со спиртом, которая составляет около 70—80% от общего количества, входят в основном монокарбоновые насыщенные кислоты с небольшой примесью ненасыщенных кислот. Выделение кислоты происходит последовательно, начиная от наиболее высокомолекулярных и кончая кислотами с числом углеродных атомов 11—12. Кислоты этой группы белого цвета, характеризуются отсутствием карбонильного и наличием небольшого иодного числа.

В состав второй группы, извлекаемой четвертым десорбентом—спиртом, составляющей соответственно 20—30% от общего количества, входят

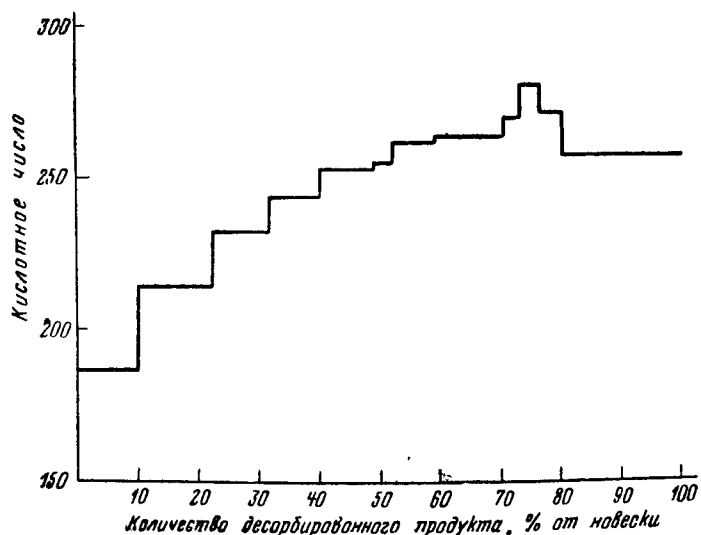


Рис. 2. График результатов фракционирования адсорбционным методом синтетических жирных кислот

Таблица 2

Результаты разделения смеси сырых синтетических жирных кислот адсорбционным методом. Навеска 10 г

№ отобранных проб	Десорбент	Объем отобранного раствора, мл	Вес фракции, г	Итого извлечено, %	Характеристика фракции	
					кислотное число	температура застывания, °С
1	а) Бензол	40	0,025	4,51	—	52
2			0,016		—	
3			0,989		186	57
4			1,440		214	53
5			0,895		232	46
6			0,656		244	44
7			0,489		253	42
8			0,367		254	41
9			0,340		255	40
10	б) Смесь бензола (95%) и спирта (5%)	40	0,197	3,14	262	40
11			0,188		262	39
12			0,157		262	39
13	в) Смесь бензола (90%) и спирта (10%)	40	0,146	2,26	262	39
14			1,140		264	—
15			0,274		270	33
16			0,336		281	29
17	г) Спирт	по 40	0,349	2,26	272	28
18—23			1,910		258	—
Всего			9,91			

более низкомолекулярные монокарбоновые кислоты и примеси, которые имеются в исходных кислотах: соединения, содержащие карбонильную группу, кислородсодержащие неомыляемые и др. Смесь кислот этой группы окрашена в темно-коричневый цвет, характеризуется большими иодным и карбонильным числами.

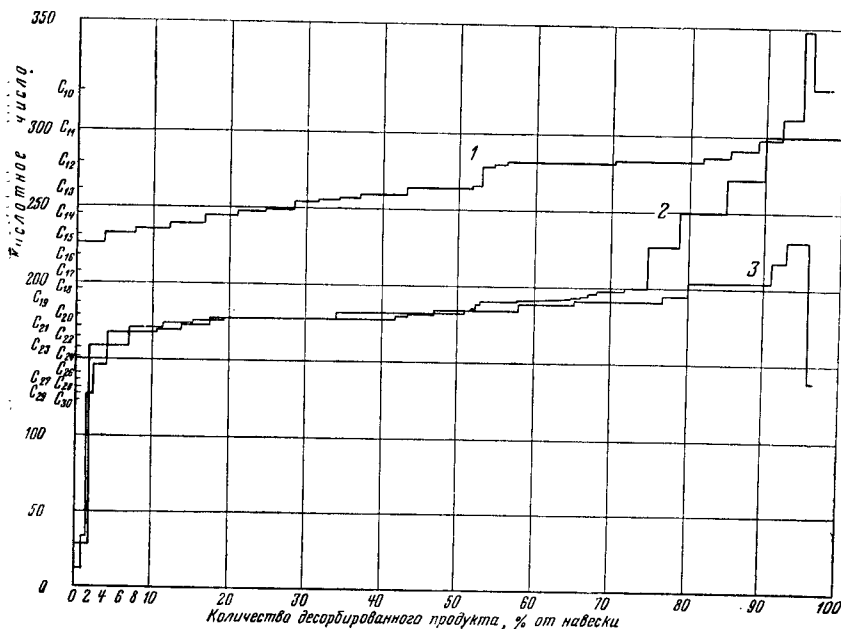


Рис. 3. График результатов фракционирования адсорбционным методом товарных фракций жирных кислот

1 — товарные кислоты  $C_{10}$ — $C_{16}$ ; 2 — товарные кислоты  $C_{17}$ — $C_{21}$ ; 3 — кислоты, образующие комплексы с мочевиной, выделенные из товарных кислот  $C_{17}$ — $C_{21}$ .

Указанный метод исследования состава жирных кислот был применен для исследования товарных фракций жирных кислот  $C_{10}$ — $C_{16}$  и  $C_{17}$ — $C_{21}$ , полученных с Шебекинского завода СЖК и ЖС. Общий ход разделения смеси суммарных синтетических жирных кислот применим и к разделению фракций жирных кислот. Количественное соотношение между отдельными группами кислот, десорбируемых различными растворителями, естественно является отличным от соотношения этих групп в сыром продукте. Так, при адсорбционном анализе указанной

Таблица 3

Характеристика товарных фракций жирных кислот

Фракция	Кислотное число	Число омыления	Иодное число	Карбонильное число, % СО	Содержание неомыляемых, %
$C_{10}$ — $C_{16}$	267	268	10	0,20	1,2
$C_{17}$ — $C_{21}$	203	205	18	0,50	5,7

выше фракции кислот  $C_{10}-C_{16}$ , которая содержала сравнительно небольшое количество примесей (табл. 3), практически все десорбированные кислоты, начиная от кислот с числом углеродных атомов 15—16 и кончая кислотами с числом углеродных атомов 10, принадлежали к первой группе (рис. 3, 1 и табл. 4). Другая из исследованных нами фракций — фракция кислот  $C_{17}-C_{21}$  — содержала значительно большее количество примесей (табл. 3). Количество кислот второй группы в данном случае составило 8,9% (рис. 3, 2 и табл. 4).

Таблица 4

Выход «групп» кислот при разделении товарных фракций синтетических жирных кислот адсорбционным методом, % от исходных продуктов

Группа	Десорбент	Исходное вещество Товарная фракция кислот		
		$C_{10}-C_{16}$	$C_{17}-C_{21}$	$C_{17}-C_{21}$ после отделения изосоединений
I	Бензол . . . . .	59,9	52,3	58,9
	» + 5% спирта	11,7	89,9	12,7
	» + 10% спирта	24,3	27,6	24,3
II	Спирт . . . . .	1,6	8,9	0,5
	Итого	97,5	98,7	96,4

Для дальнейшего исследования состава кислот были проведены поисковые опыты по разделению кислот мочевиной. Условия проведения опытов соответствовали режиму, разработанному для разделения синтетических жирных кислот \*. Обработка с мочевиной позволила выделить

Таблица 5

Характеристика кислот, выделенных при обработке мочевиной товарной фракции кислот  $C_{17}-C_{21}$

Продукт	Количество, % от исходной фракции кислот $C_{17}-C_{21}$ *	Характеристика			
		кислотное число	число омыления	иодное число	карбонильное число, %
Кислоты, образующие комплекс с мочевиной . . .	75	183	183	9,5	0,37
Кислоты, не образующие комплекса с мочевиной	15	195	205	34	0,38

\* Потери обработки составляют 10%.

\* Н. К. М а н ь к о в с к а я. Маслоройно-жировая промышленность № 8, 25 (1955).

из указанной фракции кислот  $C_{17}$ — $C_{21}$  до 75% кислот с нормальной цепью, при последующем адсорбционном разделении которых были выделены кислоты, в основном принадлежащие к первой группе (рис. 3, 3 и табл. 4). По-видимому, кислоты, не образующие комплекса с мочевиной, являются составной частью кислот второй группы.

Характеристика кислот, выделенных обработкой мочевиной, дана в табл. 5.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Показана применимость адсорбционного метода для разделения синтетических жирных кислот.

2. Практически наиболее ценная часть кислот ( $C_{10}$ — $C_{21}$ ) вымывается бензолом и спирто-бензольной смесью.

### НЕЙТРАЛЬНЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ «ВТОРЫХ НЕОМЫЛЯЕМЫХ» ПРОДУКТА ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Работа выполнена Р. И. Кобзовой)

Принятая в настоящее время схема переработки продукта окисления твердых парафиновых углеводов состоит в том, что выгруженный из окислительной колонны продукт омыляется; от водного раствора щелочных солей жирных кислот отделяются отстаиванием при повышенной температуре и давлении часть непрореагировавших углеводов с примесью нейтральных кислородсодержащих соединений — «первые неомыляемые», а отстаившийся водный раствор подвергается так называемой термической обработке. Во время этой стадии процесса происходит разрушение соединений, обуславливающих эфирное число синтетических жирных кислот, и отгоняется с перегретым паром от обезвоженных мыл невыделившаяся при отстаивании смесь углеводов и нейтральных кислородсодержащих соединений, так называемые «вторые неомыляемые». И «вторые», и «первые неомыляемые» смешивают и без всякой обработки возвращают в процесс для окисления вместе со свежим парафином. В литературе имеются указания на возможность несколько измененной схемы переработки продуктов окисления в части возврата вторых неомыляемых на окисление. Дело в том, что наличие кислородсодержащих соединений в них, характеризуемое гидроксильным и карбонильным числами, позволяет поставить вопрос о целесообразности выделения этих кислородных соединений и затем уже последующего возврата на окисление лишь углеводов. Однако ряд проведенных работ, подтверждающая наличие во вторых неомыляемых кислородных соединений, в основном спиртов, не дают четкого ответа ни о количестве этих соединений, ни о их составе, ни о технологии их выделения. Нами и были проведены работы по получению этих данных на основе исследования двух образцов вторых неомыляемых: образца вторых неомыляемых, полученного при окислении драгобычского парафина на опытной установке ВНИИ НП, и образца вторых неомыляемых, полученных при окислении драгобычского парафина с добавкой синтетического парафина, доставленного с Шебекинского завода синтетических жирных кислот.

Исследование образца вторых неомыляемых с установки ВНИИ НП. Образец вторых неомыляемых, полученный на опытной установке ВНИИ НП в количестве 12% от загруженного на

окисление парафина (при превращении 30% загрузки в кислоты и легколетучие продукты), имел следующую характеристику:

Молекулярный вес (определяемый криоскопически в нафталине) . . . . .	290
Гидроксильное число (% OH) . . . . .	1,4
Карбонильное » (% >CO) . . . . .	1,2
Кислотное » . . . . .	11,1
Эфирное » . . . . .	8,3
Иодное » . . . . .	22,0
Температура плавления, °С . . . . .	+38
Удельный вес . . . . .	0,8422

Для выделения кислородных соединений из вторых неомыляемых было применено два метода: адсорбционный и экстракционный. Первый метод можно рассматривать как аналитический, второй же имел технологическое значение.

В основу адсорбционного выделения кислородных соединений положен метод, применяемый для нефтепродуктов и заключающийся в том, что навеска исследуемого продукта, растворенная во фракции парафиновых углеводородов, выкипающей в пределах 60—80° (фракция алкилбензина), пропускалась через колонну (высота 110 см, диаметр ~ 2 см), наполненную в качестве адсорбента силикагелем марки АСК. Отношение навески к весу адсорбента составляло 1:10.

Адсорбированные на силикагеле продукты подвергались последовательному вымыванию сначала указанной выше фракцией алкилбензина, а затем этиловым спиртом до полного извлечения данным растворителем адсорбированного продукта (проба на отсутствие весомого остатка в пробе десорбента, после его отгонки).

В результате применения в ряде опытов адсорбционного метода разделения содержащих и не содержащих кислород соединений получены следующие результаты (табл. 6).

Таблица 6

Результаты адсорбционного разделения вторых неомыляемых

Продукт	Выход, % от навески	Мол. вес	Гидроксильное число, % OH	Карбонильное число, % >CO	Кислотное число	Эфирное число	Иодное число	Т. пл., °С	Уд. вес $d_{4}^{20}$
Выделенный алкилбензивином (углеводороды)	38—40	310	0	0	0	—	15,4	42	0,8028
Выделенный этиловым спиртом (кислородсодержащие соединения)	59—60	285	2,4	1,9	18,5	17,5	26,2	32	—

Эти данные показывают, что адсорбционным методом возможно провести разделение вторых неомыляемых на углеводороды и нейтральные кислородные соединения. Причем необходимо отметить, что углеводороды отличаются большим молекулярным весом, полным отсутствием кислородных соединений, меньшим иодным числом и более высокой температурой плавления.

В спиртовой экстракт, следовательно, переходят все кислородсодержащие соединения, имеющие различные функциональные группы.

Так как наиболее важное народнохозяйственное значение имеют спирты, то для упрощения их выделения и повышения выхода вторые неомыляемые подверглись гидрированию для перевода карбонильных соединений в спирты.

Гидрирование осуществлялось в автоклавах, снабженных мешалкой и электрообогревом около 200° при начальном давлении 50—80 атм в присутствии никеля на окиси хрома в качестве катализатора.

Гидрированный продукт (табл. 7) подвергался разделению адсорбционным методом.

Таблица 7

*Характеристика гидрированных вторых неомыляемых и продуктов, выделенных из них методом адсорбции*

Продукт	Выход, % от навески	Гидро-кисильное число, % ОН	Карбо-нильное число, % >СО	Кислот-ное число	Уд. вес $d_4^{20}$
Вторые неомыляемые после гидрирования . . . . .	100	2,3	0	0	0,8327
продукт, выделенный алкилбензином (углеводороды) . . . . .	38—40	0	0	0	0,8066
продукт, выделенный этиловым спиртом (кислородные соединения) . . . . .	58—59	4,0	0	0	0,8670

Адсорбционный метод и в этом случае показал возможность выделения спиртов из вторых неомыляемых, причем предварительное гидрирование позволило перевести карбонильные соединения в спирты и тем значительно повысить выход последних.

Для разделения гидрированных вторых неомыляемых на кислородные соединения и на углеводороды был применен метод экстракции 90—100%-ным метиловым спиртом.

Экстракция велась при перемешивании при температуре кипения растворителя. Извлечение спиртов повторялось три раза, причем каждый раз отношение количества метилового спирта к количеству неомыляемых составляло 5÷1. В итоге получены результаты, приведенные в табл. 8,

Таблица 8

*Результаты разделения гидрированных вторых неомыляемых экстракцией метанолом различной концентрации*

Растворитель	Экстракт после отгонки растворителя				Остаток от экстракции (рафинат)			
	выход, % от навески	мол. вес	гидро-кисильное число, %ОН	т. пл., °С	выход, % от навески	мол. вес	гидро-кисильное число, %ОН	т. пл., °С
Метиловый спирт								
90%-ный . . .	25—28	230	4,6	17	68—71	300	1,5	47
96%-ный . . .	37—40	245	4,4—4,3	23,5	57—59	320	1,1	47
98%-ный . . .	43—45	250	4,3—4,2	24	53—55	325	0,6	48
100%-ный . . .	49—50	260	4,2	28	48—49	330	0,5	58

Следует отметить, что гидроксильные числа (% гидроксильной группы) в начале данной работы определялись методом фталирования в пиридине. Однако вскоре было обнаружено несоответствие между полученными значениями гидроксильного числа и молекулярными весами. Предполагая, что спирты различного молекулярного веса фталируются не в одинаковой степени, в дальнейшем метод фталирования после серии поверочных опытов был заменен методом ацетилирования. При таком методе полученные гидроксильные числа спиртов совпадали с рассчитанными по молекулярным весам. Для образцов вторых неомыляемых с установки ВНИИ НП еще применялось фталирование, поэтому приведенные в табл. 8 значения гидроксильных чисел несколько ниже фактических. При исследовании заводских вторых неомыляемых применялось уже ацетилирование.

Исследование образца вторых неомыляемых, полученного с Шебекинского завода синтетических жирных кислот. Образец имел следующую характеристику:

Молекулярный вес . . . . .	291
Гидроксильное число (% OH) . . . . .	2,2
Карбонильное « (% >CO) . . . . .	0,63
Кислотное « . . . . .	1,5
Эфирное « . . . . .	17,0
Иодное « . . . . .	12,3
Температура плавления, °C . . . . .	44

Определение количества кислородсодержащих соединений адсорбционным методом дало величину, равную 50%. Так как предыдущие опыты показали целесообразность предварительного гидрирования вторых неомыляемых, то этот образец как таковой не подвергается экстракции метиловым спиртом, а был предварительно прогидрирован.

Одновременно были выявлены оптимальные условия гидрирования как в стационарных условиях (в автоклаве емкостью 1 л), так и при непрерывном процессе.

Рядом опытов было установлено, что в автоклаве оптимальными условиями гидрирования являются температура 170—180°, давление 50 атм, время гидрирования около 4 час., катализатор меднохромовый (по Адкинсу). В этих условиях карбонильное число падало до 0, а гидроксильное составляло 2,6. Повышение температуры гидрирования приводило к понижению гидроксильного числа.

Катализатор никель на окиси хрома при прочих равных условиях давал\* несколько худшие результаты (карбонильное число составляло 0,12, а гидроксильное — 2,55). Применение других катализаторов не дало положительных результатов.

При проведении опытов в условиях непрерывного процесса\*\* оптимальными параметрами процесса являются: катализатор никель на окиси хрома, давление 300 атм, температура 160° и объемная скорость — 0,3 кг/об. кат. час. Меднохромовый катализатор, показавший хорошие результаты при гидрировании в стационарных условиях, при непрерывном

\* Гидрирование проводилось в опытном цехе № 4 Московского завода пластмасс (начальник Л. Д. Перцов).

\*\* Гидрирование проводилось на установке высокого давления ВНИИ НП (начальник А. А. Кузьмин).



процессе быстро потерял свою активность. Применение других катализаторов не дало положительных результатов. Особо важное значение имеет температура процесса, ее повышение выше 180° немедленно вызывает падение гидроксильного числа, т. е. разложение спиртов.

При выработанном оптимальном режиме было получено несколько килограммов гидрированных неомыляемых с приведенной ниже характеристикой. Результаты адсорбционного разделения продукта даны в табл. 9.

Таблица 9

Результаты адсорбционного разделения гидрированных вторых неомыляемых

Продукт	Выход, % от на- вески	Средний мол. вес	Гидро- ксильное число, % ОН	Карбо- нильное число, % СО	Кислот- ное число	Эфир- ное число
Вторые неомыляемые после гидрирования . . . . .	100	272	3,1	0,02	1,4	7,0
продукт, выделенный алкилбензином (углеводороды)	53	295	0	0	0	0
продукт, выделенный этиловым спиртом (кислородные соединения) . . . . .	47	248	6,1	0,045	2,5	12,5

Можно считать установленным, что при условиях гидрирования, не представляющих особых затруднений, с промышленным катализатором, с удовлетворительной объемной скоростью удастся перевести все карбонильные соединения, содержащиеся во вторых неомыляемых, в спирты.

Из гидрированных неомыляемых методом экстракции 100%-ным метанолом были выделены спирты. После экстракции и обработки водным раствором щелочи при нагревании смесь спиртов имела следующую характеристику:

Молекулярный вес . . . . .	236
Гидроксильное число (% ОН) . . . . .	7,0
Карбонильное » (% >СО) . . . . .	0,05
Кислотное » . . . . .	0
Эфирное » . . . . .	0
Иодное » . . . . .	2,5
Содержание углеводородов, % . . . . .	3

Результаты перегонок в вакууме показали, что смесь спиртов содержит 20—22% спиртов  $C_7$  —  $C_{12}$ , 24—26% спиртов  $C_{12}$ — $C_{16}$  и около 51% спиртов  $C_{16}$  —  $C_{22}$ .

Полученные результаты можно считать предварительными, так как предстояло выполнить еще весьма большую работу по уточнению параметров процесса и исследованию спиртов.

На основании выполненной работы могут быть сделаны следующие выводы.

1. Показана возможность четкого разделения вторых неомыляемых на углеводороды и кислородные соединения как методом адсорбции на силикагеле, так и методом экстракции метиловым спиртом.

2. Адсорбционный метод позволяет судить о составе вторых неомыляемых и, таким образом, может служить оценкой их качества.

3. Экстракционный метод, в котором в качестве экстрагента применен 100%-ный метиловый спирт, может быть принят как основа технологического осуществления процесса, позволяющий варьировать степень извлечения путем изменения концентрации метилового спирта.

Получение из вторых неомыляемых ценных спиртов с числом атомов углерода в молекуле 7—22 с выходом до 40% подтверждает целесообразность выделения кислородсодержащих соединений из вторых неомыляемых.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНА НЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

(Работа выполнена Г. Х. Магненко)

При выделении жирных кислот из продуктов окисления парафина первой стадией является омыление оксидата, и дальнейшая переработка ведется уже с солями жирных кислот.

После термической обработки, служащей для ликвидации эфирного числа в конечном продукте и возможно более полного удаления неомыляемых, жирные кислоты выделяются в свободном состоянии подкислением. Таким образом, вся затраченная при омылении оксидата щелочь нейтрализуется серной кислотой и уводится из процесса в виде мало ценного сульфата натрия. Так как примененная щелочь не участвует собственно в процессе выделения и очистки синтетических жирных кислот, то вполне законным является вопрос, возможно ли проведением термической обработки продукта окисления парафина, в котором кислоты находятся не в виде солей, а в свободном состоянии или в форме эфиров.

Для выяснения этого вопроса нами и была поставлена серия опытов по обработке оксидата в автоклаве водой как в присутствии эмульгаторов, так и без них. В качестве эмульгаторов испытывались окись магния, едкий натр, контакт Г. С. Петрова.

Опыты\* проводились следующим образом: в автоклав емкостью 3 л загружался оксидат без какой-либо предварительной обработки в количестве 1 кг, к нему прибавлялось 500 мл воды и эмульгатор и содержимое

Таблица 10

Характеристика продуктов до и после термообработки

Продукт	Кислотное число	Эфирное число	Содержание, %	
			жирных кислот	неомыляемых
Исходный оксидат . . . . .	71	47	26	68
Оксидат после обработки . . . . .	67—69	1—5	24—25	69—72
Жирные кислоты, выделенные из исходного оксидата (без термообработки) . . . . .	199	21	—	—
Жирные кислоты, выделенные из обработанного оксидата . . . . .	205—210	0—3	—	—

\* Обработка в автоклаве велась в опытном цехе № 4 Московского завода пластмасс (начальник цеха Л. Д. Перцов).

автоклава нагревалось при перемешивании до 325° и выдерживалось при этой температуре 6—8 час. Давление повышалось до 120—140 *атм.* После охлаждения проводилось детальное исследование полученного продукта.

Лучшие результаты, приведенные в табл. 10, получились при обработке продукта без применения эмульгаторов.

В результате выполненной работы могут быть сделаны следующие выводы.

1. Приведенные данные предварительных опытов позволяют сделать заключение о возможности получения синтетических жирных кислот, не содержащих эфирного числа в условиях проведения термической обработки оксидата без перевода содержащихся в нем кислот в щелочные соли.

2. Эти предварительные обнадеживающие результаты и дают основание для дальнейшего развития исследований в указанных направлениях.

---

---

## ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДО ЖИРНЫХ КИСЛОТ

*Н. Е. Маньковская, Г. И. Москвина и В. П. Гудряшова*

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт жиров  
и Комбинат синтетических жирных кислот и жирных спиртов)*

Производство синтетических жирных кислот путем окисления парафина организовано в промышленном масштабе для получения, в первую очередь, жирных кислот, содержащих 10—20 атомов углерода в молекуле и имеющих широкое техническое применение.

Состав смеси углеводородов, идущей на окисление в виде различных сортов технического парафина, очень разнообразен по величине молекулярного веса и лежит в пределах  $C_{16}H_{34}$  —  $C_{36}H_{74}$ . Поэтому выяснение вопроса о месте атаки молекулы углеводорода кислородом, а отсюда и возможности получения кислот того или иного молекулярного веса в зависимости от исходного сырья, является решающим при организации производства синтетических жирных кислот.

Точка зрения о том, что окисление углеводородов начинается с конца молекулы, выдвинутая почти 30 лет назад Поп, Дикстра и Эдгаром [1], получила довольно широкое распространение и поддержку как за рубежом, так и в нашей стране. Противоположное представление о том, что окисление идет по всей цепи нормального углеводорода, нашло себе подтверждение в ряде исследований, например М. Б. Неймана с сотрудниками [2], Хиншельвуда [3] и многих других.

На основании ряда фактических данных Хиншельвуд пришел к выводу, что скорость окисления углеводородов заметно снижается при увеличении числа метильных групп в молекуле углеводорода. Наиболее активно процесс окисления проходит тогда, когда кислород атакует метиленовую группу, максимально удаленную от метильной. Если это так, то в результате реакции окисления парафинов будут получаться все кислоты, начиная с муравьиной и кончая кислотой, содержащей столько атомов углерода, сколько было у самого высокомолекулярного углеводорода. Но преобладать в этой смеси будут кислоты, содержащие примерно в два раза меньше атомов углерода, чем исходные углеводороды. Практическая переработка реального технического сырья подтвердила это.

Все данные, которые будут сообщены ниже, получены на опытной установке при загрузке на окисление 100 кг смеси исходного ( $1/3$ ) и возвратного ( $2/3$ ) парафинов. Окисление во всех случаях проведено в присутствии 0,2% перманганата калия, смешение с которым проводили при  $125^\circ$  в специальном аппарате. После добавления всего раствора перманганата калия и испарения воды, смесь, содержащую марганец в виде окислов, перегружали в окислительный аппарат из нержавеющей

шей стали, в который подавали воздух через керамиковые распылители (пластинки) в количестве 100 л/кг·час. Окисление вели при 125° до кислотного числа окисляемой массы 6—7, затем температуру постепенно понижали по 2° в час и при 107° окисление вели до кислотного числа 70.

Данные об испытанных сортах парафина собраны в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика испытанных сортов парафина

Сорт парафина	Температура застывания	Пределы кипения	Мол. вес (криоскоп.)	Среднее число атомов углерода в молекуле
	°С			
Мягкий синтетический . . . . .	34,0	280—390	275	19,4
Дрогобычский . . . . .	52,8	340—470	396	28,1
Куйбышевский С . . . . .	54,2	370—470	432	30,7
Высокомолекулярный синтетический . . . . .	56,6	380—480	442	31,5
Куйбышевский В . . . . .	60,9	405—495	450	32,0

Из окисленного парафина сырые жирные кислоты, нерастворимые в воде, выделены после омыления и полного отделения неомыляемой части по технологической схеме, принятой на производстве [4].

Общее количество полученных нерастворимых в воде жирных кислот по отношению к израсходованному парафину растет с повышением температуры выкипания и среднего молекулярного веса исходного парафина (рис. 1). В этом же ряду растет среднее число атомов углерода в молекуле сырых жирных кислот, которое всегда составляет 52—60% от среднего числа атомов углерода в молекуле углеводов. Растет также количество кислот, имеющих молекулярный вес выше, чем кислоты  $C_{20}$ , но падает количество кислот  $C_{5-9}$ .

Изменение количества кислот  $C_{10-20}$  проходит через максимум, соответствующий смеси углеводов со средним молекулярным весом 432, т.е.  $C_{30.7}$  (Куйбышевский парафин С). В самой фракции целевых кислот  $C_{10-20}$  соотношение отдельных компонентов различно в зависимости от того, какое сырье подвергалось окислению. Так, содержание (%) кислот  $C_{17-20}$  составляет по отношению к суммарной фракции  $C_{10-20}$  для:

мягкого синтетического парафина . . . . .	16
дрогобычского . . . . .	28
куйбышевского С . . . . .	36
высокомолекулярного синтетического . . . . .	43
куйбышевского В . . . . .	44

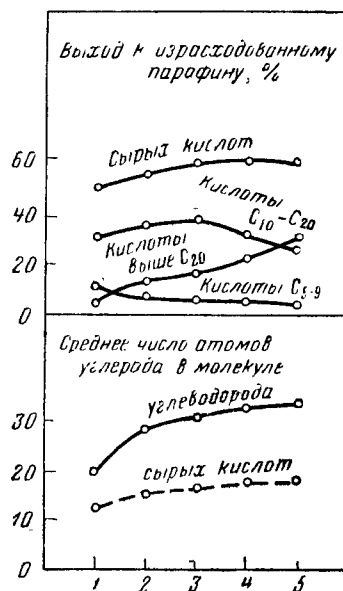


Рис. 1. Выход кислот для разных сортов парафина

1 — мягкий синтетический парафин; 2 — дрогобычский парафин; 3 — куйбышевский С парафин; 4 — высокомолекулярный синтетический; 5 — куйбышевский В парафин

Таким образом, состав получаемой смеси синтетических жирных кислот по молекулярному весу в первую очередь определяется составом исходной смеси углеводов.

Для процесса получения синтетических жирных кислот весьма существенным является наличие в окисляемой смеси изоуглеводородов. По данным Лейбница и сотрудников [5], в парафинах, выделяемых дистилляцией из буроугольных смол, в синтетических парафинах, получаемых в результате гидрирования угля (ГТН-парафинах), и в нефтяных балканских парафинах содержание нормальных углеводов составляет 95—96%. Последние определялись при помощи мочевины. Как известно, этот метод дает завышенные результаты за счет способности некоторых изоуглеводородов также давать продукт присоединения с мочевиной. В испытанных нами образцах парафинов были определены следующие количества «нормальных» углеводов при помощи мочевины по методу Хесслера и Майнхарда [6] и изоуглеводородов путем нитрования авотной кислотой по Коновалову (табл. 2).

Таблица 2

*Количество кислот, не дающих комплекс с мочевиной, в зависимости от содержания в парафине нормальных и изоуглеводородов*

Сорт парафина	Содержание, %		
	нормальных углеводов	изоуглеводородов	кислот, не дающих комплекс с мочевиной
Мягкий синтетический	98,5	7,0	17,4
Высокомолекулярный синтетический . . . .	99,5	14,8	19,7
Дрогобычский . . . . .	98,5	19,5	24,1
Куйбышевский В . . . .	97,5	21,0	21,5
Куйбышевский С . . . .	99,9	25,0	23,1

С увеличением содержания изоуглеводородов, определяемых нитрованием в парафине, растет содержание кислот, не дающих комплекса с мочевиной.

Во всех случаях изоокислоты представляют собой вязкие темные жидкости с неприятным запахом [7]. Кислотное число их составляет 205—212, что соответствует примерно пальмитиновой кислоте, карбонильное число составляет 6—8, эфирное 5—6, иодное 10—14. Как показали спектральные исследования, проведенные в инфракрасной области, они содержат примерно в 2 раза больше метильных групп\*, чем нормальные кислоты с тем же кислотным числом, дающие комплекс с мочевиной. Очевидно, изоуглеводороды, имеющие длинную цепочку атомов углерода и разветвление, находящееся вблизи одного из концов молекулы, окисляются не по третичному атому углерода, а где-то в прямой цепи, достаточно далеко от места разветвления, образуя изоокислоты. Поэтому, если стремятся получить синтетические жирные кислоты нормального строения, необходимо это предусматривать еще при выборе сырья, исключая из него изоуглеводороды.

\* Определения проведены на кафедре химической кинетики МГУ И. В. Березиним.

При окислении парафиновых углеводов кислородом воздуха образуются не только жирные кислоты, но и ряд нейтральных кислородных производных. Проведенные исследования показали, что скорость поглощения кислорода не одинакова на протяжении всего процесса и имеет максимум, различный при разных условиях. При окислении исходного парафина (рис. 2, кривая 1), поглощение кислорода начинается раньше, чем образование первых кислотных продуктов, и достигает небольшого максимума, соответст-

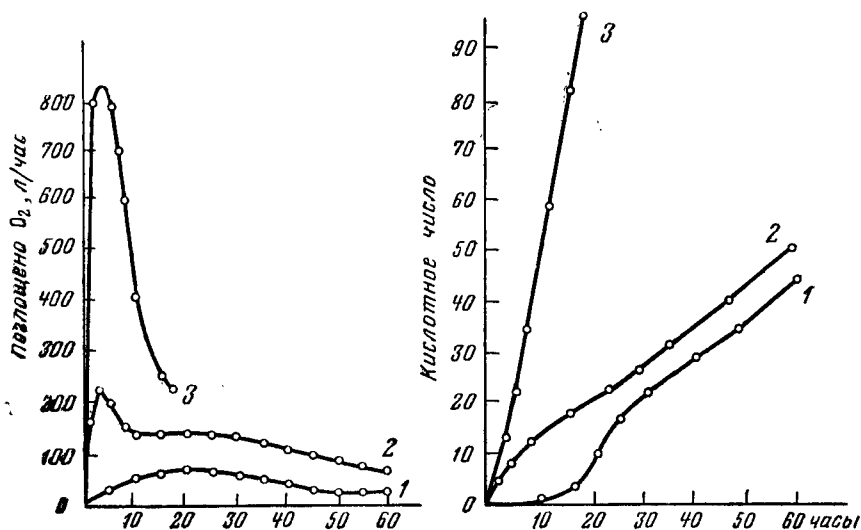


Рис. 2. Скорость поглощения кислорода и кинетические кривые накопления кислот при окислении парафина

1 — исходный парафин; 2 — исходный парафин+возвратный парафин; 3 — исходный парафин + возвратный парафин +  $\text{KMnO}_4$

вующего наибольшей скорости образования кислот. При окислении смеси исходного ( $1/3$ ) и возвратного ( $2/3$ ) парафинов, в которой содержится уже некоторое количество нейтральных кислородсодержащих продуктов, процесс поглощения кислорода сразу начинается достаточно бурно, достигая максимума через 3—4 часа после начала реакции, опять-таки, когда имеет место накопление кислых продуктов с наибольшей скоростью, при кислотном числе окисляемой смеси 6—8.

При окислении этой смеси после предварительного добавления 0,2% перманганата калия поглощение кислорода (рис. 2, кривая 3) начинается бурно с самого начала, кинетическая кривая скорости расходования  $\text{O}_2$  проходит через резкий максимум и быстро падает. Максимальное количество поглощенного кислорода примерно в 4 раза больше, чем при окислении смеси исходного и возвратного парафинов без катализатора. Накопление кислот при этом идет с постоянной скоростью и достигает 45% за 20 час.

В различных условиях проведения процесса окисления парафина различны не только кинетика поглощения кислорода, но и использование его на образование тех или иных продуктов. При окислении чистого исходного парафина эфиры начинают накапливаться раньше свободных кислот и карбонильных соединений. Через 10 час. от начала окисления скорость накопления карбонильных соединений резко возрастает,

опережает скорость накопления кислот и эфиров и на 25-м часе количество карбонильных соединений равно сумме эфиров и свободных кислот (рис. 3). Если окислению подвергалась смесь исходного и возвратного парафинов, скорость накопления карбонильных соединений с самого начала больше, чем скорость накопления кислот и эфиров, и на 25-м часе окисления их количество также равно сумме кислот и эфиров. При окислении смеси исходного и возвратного парафинов после предварительного добавления перманганата калия использование кислорода воздуха и кинетика

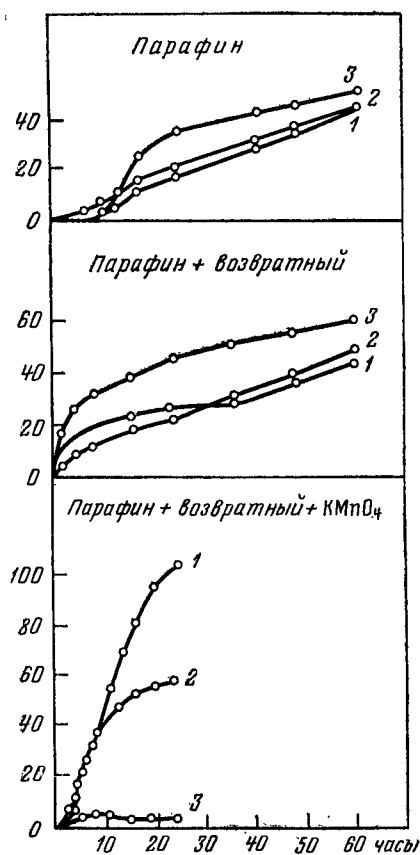


Рис. 3. Кинетические кривые накопления кислот (1), эфиров (2) и карбонильных соединений (3) при окислении парафина

накопления продуктов окисления носят совсем иной характер. Кислоты накапливаются с постоянной скоростью. Эфиры накапливаются в течение первых 10 часов той же скоростью, как и кислоты, но дальше накопление эфиров затормаживается. Образование карбонильных соединений ничтожно мало и после 10-го часа реакции оно совершенно прекращается.

Таким образом, одно количество поглощенного кислорода не может еще характеризовать процесс окисления в отношении количества и качества конечных продуктов.

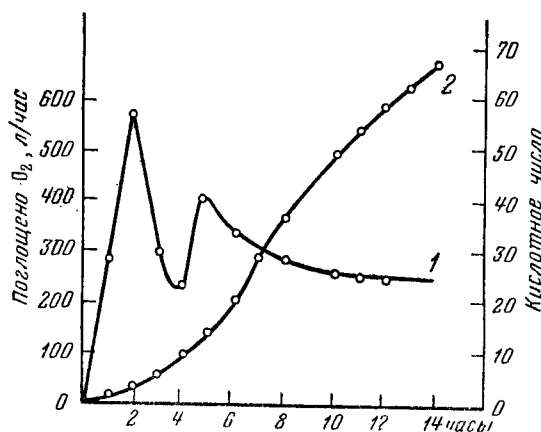


Рис. 4. Скорость поглощения  $O_2$  (1) и кинетическая кривая накопления кислот (2) при окислении смеси исходного и возвратного парафинов в присутствии  $KMnO_4$

Наличие индукционного периода процессов образования кислот, эфиров, карбонильных соединений (рис. 3) при одновременном поглощении, хотя и незначительных, количеств кислорода (рис. 2, кривая 1) означает, что в первой стадии окисления парафина происходит образование активных центров, способных реагировать с молекулярным кислородом, давая промежуточные продукты не кислого характера. Эту стадию активизируют как продукты раскисления перманганата калия, так и нейтральные кислородсодержащие соединения, вносимые с возвратным парафином. В присутствии этих активаторов индукционный период исклю-



чается и скорость поглощения кислорода с самого начала процесса резко возрастает.

В ряде случаев при окислении исходного парафина или смеси его с возвратным после предварительного добавления перманганата калия получено два максимума на кривой поглощения кислорода (рис. 4). Первый резко выраженный максимум обычно наблюдается через 1—3 час. от начала окисления. Кислотное число окисляемой массы в это время лежит в пределах 4—8, т. е. заметного образования кислот еще нет. Второй максимум обычно обнаруживается через 4—5 час. от начала окисления, он менее резко выражен и всегда соответствует началу наиболее крутого подъема кривой изменения кислотных чисел при абсолютной величине их 15—25. Наличие двух максимумов обнаружено при окислении как синтетического, так и нефтяного сырья и, по-видимому, не зависит от природы сырья. При окислении парафина или его смеси с возвратным без предварительного добавления перманганата калия двух максимумов на кривой поглощения кислорода не было обнаружено.

Очевидно, во второй стадии окисления углеводов, когда происходит превращение активных нейтральных кислородсодержащих промежуточных продуктов с относительно меньшим поглощением кислорода, в сторону предпочтительного образования кислот ускорителем и регулятором химических превращений являются соединения марганца. Обе стадии, развиваясь последовательно, налагаются во времени, и кинетические кривые поглощения кислорода имеют лишь один максимум, а образование кислот идет с постоянной скоростью. При изменении некоторых внешних условий (например, температуры), по-видимому, можно разделить эти две последовательные стадии и получить два максимума на кривой поглощения кислорода и изменение скорости накопления кислот в течение процесса окисления.

В случае отсутствия соединений марганца, являющихся регулятором, обеспечивающим предпочтительное образование кислот, процесс распада промежуточных активных продуктов идет в сторону накопления карбонильных соединений и небольшого количества кислот, образующихся со значительно меньшей скоростью.

#### ВЫВОДЫ

1. При испытании ряда сортов парафина для получения жирных кислот показано, что соотношение отдельных компонентов окисления зависит от качества исходного сырья. Скорость поглощения кислорода имеет максимум, положение которого различно при различных условиях.

2. Показано, что в зависимости от условий проведения процесса окисления парафина различна не только кинетика поглощения кислорода, но и состав продуктов, образующихся в результате окисления.

3. Высказано предположение, что наличие индукционного периода процессов образования кислот, эфиров и карбонильных соединений при поглощении небольших количеств кислорода означает образование начальных активных центров в первой стадии окисления.

4. Из кинетических кривых накопления кислот в окисляемом парафине сделан вывод, что соединения марганца являются ускорителем и регулятором химических превращений в сторону предпочтительного образования кислот.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Pope, F. J. Dykstra, G. Edgar. J. Am. Chem. Soc., 51, 1875, 2203, 2243 (1929).
  2. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Г. П. Феклисов. ЖОХ, 25, 1317 (1955).
  3. C. N. Hinschelwood. Disc. Farad. Soc., 10, 266 (1951).
  4. Б. С. Алаев. Синтетические жирные кислоты. М., Пищепромиздат, 1952.
  5. E. Leibnitz, W. Hager, G. Heinze, W. Herrmann, R. Kaiser, O. Mittelstaedt, H. Mole, H. Schlieff. J. prakt. Chem., 3, 26, (1956)
  6. W. Hessler, G. Meinhardt, Fette u. Seifen, 55, 855 (1953).
  7. Н. К. Маньковская. Маслободно-жировая промышленность. № 8, 25 (1955).
-

---

## К ВОПРОСУ О РОЛИ СМЕСИ ОКИСЛОВ МАРГАНЦА КАК УСКОРИТЕЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

*Б. Н. Тютюнников и А. А. Шерчекко*

*(Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина)*

Жидкофазное окисление парафина кислородом воздуха для получения жирных кислот проводится в присутствии катализаторов, которые не только ускоряют окисление парафина, но и влияют на состав получаемых продуктов.

В промышленности для ускорения окисления парафин предварительно обрабатывают водным раствором перманганата калия и затем продувают через него воздух, не отделяя образовавшихся окислов марганца.

Развитие производства синтетических жирных кислот окислением парафина воздухом приведет к большому росту потребления перманганата — дорогого и достаточно дефицитного реагента. Поэтому весьма важно выяснить возможность замены перманганата в этом производстве дешевым и недефицитным материалом, в то же время не уступающим ему в активизировании окисления парафина воздухом и во влиянии на качество получаемых при этом продуктов.

Для решения этой задачи полезно знать, какую роль играет обработка парафина раствором перманганата в иницировании цепной реакции окисления парафина молекулярным кислородом и в ее дальнейшем развитии.

Некоторые авторы считают, что перманганат калия, взаимодействуя с парафином при  $140-150^\circ$ , раскисляется до двуокиси марганца с выделением свободных атомов кислорода, которые, реагируя далее с углеводородами, образуют свободные углеводородные радикалы [1], участвующие в дальнейшем развитии процесса.

Далее, можно полагать, что при указанном выше способе применения перманганата калия катализатором окисления парафина являются образующиеся при этом окислы марганца, особенно в начале процесса, когда марганцевых солей карбоновых кислот еще нет.

В данной работе была сделана попытка выяснить роль перманганата калия в ускорении окисления парафина молекулярным кислородом при указанном методе его применения. Материалом для окисления служил дрогобычский парафин. Кислотное, иодное и карбонильное числа и число омыления исходного парафина были равны нулю, т. е. парафина  $52,6^\circ$ .

В этот парафин, нагретый до  $130^\circ$  и перемешиваемый мешалкой ( $120 \text{ об/мин}$ ) в течение 1 часа равномерно, по каплям, вливали 5 %-ный раствор перманганата калия (0,3%  $\text{KMnO}_4$  от веса парафина). По окон-

чании опыта проба на ион  $MnO_4^-$  в водной вытяжке из обработанного таким путем парафина была отрицательна. Таким образом, весь активный кислород перманганата был использован на окисление углеводов.

По окончании обработки парафин для отделения окислов марганца центрифугировали. После такой обработки он оказался окрашенным в слабо коричневый цвет за счет очень небольшого количества тонкодисперсных окислов, которые не удалось отделить центрифугированием (опыт 1).

В других опытах парафин после нагрева с раствором перманганата калия быстро профильтровывали в вакууме через стеклянный фильтр № 4. В этом случае окислы марганца в отфильтрованном парафине качественными реакциями не обнаруживались (опыт 2).

В приготовленных такими путями образцах характеризовали содержание перекисных веществ, которое выражали в миллиграммах активного кислорода на 1 г исходного вещества (перекисное число). Затем была сделана попытка обнаружить в таком парафине свободные радикалы по С. С. Медведеву [2].

Перекисей исходный парафин не содержал. Перекисные числа (опыта 1 и 2) в разных опытах колебались от 0,03 до 0,06. Свободные радикалы в них указанным методом обнаружены не были.

Затем оба образца парафина были окислены воздухом. Для сравнения был окислен в тех же условиях исходный парафин без катализатора (опыт 3а) и он же после обработки перманганатом калия в тех же условиях, но без определения окислов марганца (опыт 3б).

Окисление производилось в длинной стеклянной пробирке. Воздух подавался через алюминиевый распределитель в количестве 0,4 мл на 1 г парафина в секунду. На протяжении первых 4 час. температуру парафина поддерживали равной  $130^\circ$ , после чего ее в течение 1 часа снижали до  $107^\circ$  и выдерживали такой до конца процесса, как это делается в производственных условиях. Общая продолжительность опыта 8 час.

Результаты анализа парафинов после окисления приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика оксидатов

№ опыта	Кислотное число	Число омыления	Перекисное число
1	14,5	30,2	—
2	1,6	3,5	0,6
3а	0,0	0,0	0,0
3б	25,0	58,8	—

Как показывает таблица, наиболее быстро окисляется парафин, от которого не были отделены окислы марганца, образовавшиеся из перманганата. По мере уменьшения содержания в парафине окислов марганца скорость окисления его резко уменьшается. Исходный парафин в этих условиях остался практически неизменным.

Окисление парафина в опыте 2 показало, что после 8-часового продувания воздуха содержание в нем перекисей увеличилось примерно в 15 раз по сравнению с тем количеством, которое было после обработки перманганатом. В то же время количество образовавшихся кислот невелико. Отсюда вытекает, что перекиси, образовавшиеся в парафине при обра-

ботке его раствором перманганата калия, не оказывают заметного влияния на скорость последующего окисления парафина воздухом.

Весьма интересно выяснить источник образования перекисей при обработке парафина раствором перманганата. С этой целью к парафину, нагретому до  $130^{\circ}$  в вакууме (остаточное давление 1—2 мм рт. ст.), медленно приливали 5%-ный водный раствор перманганата калия (0,3% от веса парафина, считая на  $\text{KMnO}_4$ ). При этом оказалось, что из-за быстрого испарения воды перманганат реагировал с парафином неполно — около 20—35% в зависимости от продолжительности ввода раствора  $\text{KMnO}_4$ . Во всех опытах образования перекисных веществ не происходило. Не образовывались перекиси и в тех случаях, когда вливание раствора перманганата в нагретый парафин производили в токе углекислого газа. Следовательно, образование перекисей во время обработки парафина перманганатом калия связано с одновременным действием кислорода воздуха.

Из описанных опытов вытекает, что ускорение окисления парафина воздухом при указанном выше температурном режиме после обработки его раствором перманганата связано с наличием в парафине окислов марганца.

Для подтверждения этого вывода прежде всего были поставлены следующие опыты. К парафину, нагретому до  $130^{\circ}$ , была добавлена 5%-ная водная суспензия окислов марганца, представляющих отход витаминной промышленности. Окислы брали в количестве 0,1% от веса парафина, считая на марганец. Эти окислы имели следующий состав (%):

закись марганца *	3,5
окись и двуокись марганца	65
едкая щелочь (на KOH)	7
вода	24
органические вещества	следы

После испарения воды окислы марганца были отделены от парафина фильтрацией через фильтр № 4.

Обработанный таким путем парафин окисляли воздухом при указанном выше температурном режиме. При этом в одном случае окисление парафина от начала до конца вели без добавления окислов марганца, а в другом — их вводили в парафин после 7 час. продувания воздуха в количестве 0,1 вес.%, считая на марганец.

На рис. 1—4 показаны кривые, характеризующие образование основных продуктов окисления парафина в присутствии окислов марганца и без них; стрелкой показано время введения катализатора.

Прежде всего, обращает на себя внимание резкое уменьшение после добавления окислов Mn содержания в окисляемом парафине перекисных веществ. Через 30 мин. после ввода окислов Mn содержание перекисных веществ в парафине уменьшилось в 10 раз. После введения окислов Mn наблюдалось увеличение образования кислот и уменьшение содержания карбонильных соединений. Это можно рассматривать, как указание на превращение карбонильных соединений в кислоты. Наконец, при окислении парафина в присутствии окислов марганца скорость образования эфиров меньше скорости образования свободных кислот по сравнению с окислением без окислов марганца.

Таким образом, окислы марганца не только инициируют окисление парафина молекулярным кислородом, но и сильно ускоряет распад

\* Содержание закиси марганца определялось по методу А. К. Лаврухиной [3].

перекисей, вследствие чего резко усиливается образование жирных кислот.

Далее был окислен парафин в присутствии окислов марганца, полученных разными путями («отходы») и после обработки парафина перман-

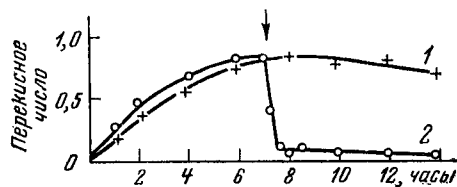


Рис. 1. Изменение перекисных чисел в процессе окисления парафина без катализатора (1) и с введением окислов Mn (2) в середине процесса

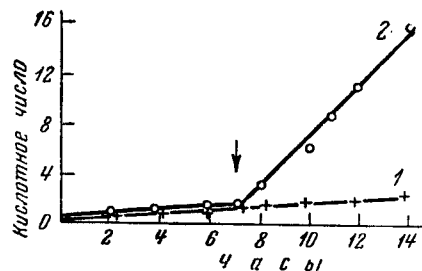


Рис. 2. Изменение кислотных чисел в процессе окисления парафина без катализатора (1) и с введением окислов Mn (2) в середине процесса

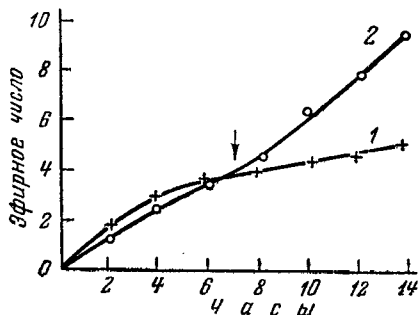


Рис. 3. Изменение эфирных чисел в процессе окисления парафина без катализатора (1) и с введением окислов Mn (2) в середине процесса

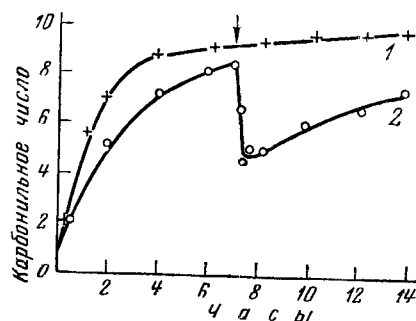


Рис. 4. Изменение карбонильных чисел в процессе окисления парафина без катализатора (1) и с введением окислов Mn (2) в середине процесса

ганатом). Окисление проводилось до образования примерно 20% жирных кислот. Параллельно в тех же условиях окисляли смесь парафина с так называемыми неомыляемыми, образующимися при производстве синтетических жирных кислот. Неомыляемых в смеси было в два раза больше, чем парафина, как это имеет место в заводских условиях.

Состав неомыляемых характеризовался следующими показателями:

температура застывания, °C . . . . .	48,5
кислотное число . . . . .	0,7
эфирное " . . . . .	6,9
карбонильное " . . . . .	15,4
гидроксильное " . . . . .	39,4
подное " . . . . .	2,8

В табл. 2 показаны результаты анализа продуктов окисления, полученных за одно и то же время.

Таблица 2

Характеристика оксидатов при разном времени окисления

№ опыта	Катализатор	Состав окисляемого материала	Кислотное число	Число омыления	Карбонильное число
4	Перманганат	Парафин . . . . .	37,8	76,0	7,6
5	Отходы	» . . . . .	38,5	76,5	8,9
6	Перманганат	Смесь парафина и неомыляемых . . . . .	68,5	119,4	6,8
7	Отходы	То же . . . . .	72,4	124,2	9,2

Из этих данных видно, что скорость окисления парафина и смеси его с неомыляемыми при применении для ускорения этого процесса предварительной обработки указанных веществ перманганатом или за счет ввода в них отдельно приготовленных окислов марганца практически одинаковы. Таким образом, и эти опыты подтверждают, что ускорение окисления парафина кислородом воздуха, происходящее в результате предварительной обработки парафина раствором перманганата калия без последующего отделения окислов марганца, вызывается последними. Согласно этим же опытам, кислород перманганата не оказывает ускоряющего действия на процесс окисления парафина кислородом воздуха. Из продуктов окисления в опытах 6 и 7 обычным путем были выделены жирные кислоты. Их характеристика приведена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика жирных кислот, полученных окислением парафина

Катализаторы	Кислотное число	Число омыления	Карбонильное число	Иодное число	Кислоты, не растворимые в петролейном эфире
KMnO <sub>4</sub>	188	240	10,4	2,4	2,3
Отходы	190	242	11,2	2,6	2,2

Таким образом, состав (качество) жирных кислот, полученных окислением парафина в присутствии окислов марганца и при обработке окисляемого материала раствором перманганата калия, практически одинаков.

Особенно большую роль в ускорении окисления парафина кислородом воздуха после обработки его раствором перманганата калия играют тонкодисперсные окислы марганца. Именно из-за их присутствия парафин (опыт 1) (см. выше) окисляется довольно быстро несмотря на то, что основная масса окислов марганца была из него выделена центрифугированием. Очевидно, использование обработки парафина перманганатом калия для ускорения последующего окисления молекулярным кислородом объясняется образованием при этом тонкодисперсных и активных окислов марганца. Этому, несомненно, содействует определенный режим при обработке парафина раствором перманганата. Отсюда следует, что окисление парафина будет протекать в присутствии отдельно приготовленных окислов марганца с такой же скоростью, как

после обработки парафина перманганатом калия, если окислы по составу, степени дисперсности и структуре будут аналогичны получаемым при раскислении перманганата.

Окислы марганца, образующиеся из перманганата калия, представляют смеси окиси и двуокиси марганца. Состав их может меняться в зависимости от условий получения. При вливании 5%-ного водного раствора перманганата калия в 200 г дрогобычского парафина при 130° в течение 2 час. образуются окислы общей формулы  $MnO_{1,84}$ . Такие окислы содержат около 40% прочно удерживаемого калия (от веса калия в перманганате), а также воду. Возможно, что они являются полиперманганатами, обычно получаемыми при раскислении перманганата [4]. Состав окислов — отходов витаминной промышленности, близок к указанной выше формуле.

Следует полагать, что калий, содержащийся в указанных окислах марганца, может оказывать какое-то влияние на процесс окисления парафина. Поэтому при использовании для ускорения окисления парафина окислов марганца следует обеспечить наличие в их составе щелочных металлов, в частности калия.

На основании изложенных экспериментальных данных и соображений о причине ускорения парафина воздухом после обработки его раствором перманганата калия было разработано несколько методов приготовления для этой же цели активных катализаторов из пиролюзита [5, 6]. Было также предложено заменить перманганат, как источник активных окислов марганца, окислами марганца, получающимися в виде отхода витаминной промышленности, что нашло применение в заводском масштабе.

При окислении парафина действие окислов марганца проявляется еще и в ускорении распада перекисных веществ. При этом могут образоваться как новые свободные радикалы, обеспечивающие продолжение цепной реакции окисления в объеме, так и стабильные продукты.

Таким образом, в присутствии окислов марганца окисление парафина воздухом представляет случай гетерогенно-гомогенного развития процесса.

С течением времени окислы марганца заменяются марганцевыми солями карбоновых кислот. Очевидно, последние могут быть причиной гомогенного катализа, значение которого будет расти по мере исчезновения окислов марганца, если, конечно, образующиеся марганцевые соли по какой-либо причине не будут удаляться из раствора.

#### ВЫВОДЫ

1. Ускорение окисления парафина воздухом, при 130—107° после обработки его раствором перманганата калия и без отделения образующихся при этом окислов марганца объясняется каталитическим действием последних.
2. В начале процесса окислы марганца инициируют цепную реакцию окисления парафина молекулярным кислородом, а по мере образования перекисных веществ ускоряют их распад.
3. Окисление парафина молекулярным кислородом в присутствии окислов марганца ускоряется гетерогенно-гомогенным путем.
4. Высказаны соображения о составе и структуре активных окислов марганца. На этом основании разработаны методы получения активных катализаторов для окисления парафина, в частности из пиролюзита. Для этой же цели использованы в промышленном масштабе отходы



тонкодисперсных окислов марганца, получаемых в витаминной промышленности.

5. Показано, что в присутствии окислов марганца (отходы витаминной промышленности) парафин и смесь его с неомыляемыми окисляются с одинаковыми скоростями и состав образующихся кислот в обоих случаях один и тот же.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. А. Черняев, Н. С. Макушинская, Г. П. Добровольский. Сб. Проблемы окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 184.
2. С. С. Медведев. ЖФХ, 17, вып. 5—6 (1943).
3. А. К. Лаврухина. ЖАХ, 4, 40 (1949).
4. Е. Я. Роде. Кислородные соединения марганца. М., Изд-во АН СССР, 1952.
5. Б. Н. Тютюников, А. А. Перченко, Г. Б. Альтерман. Авторские свидетельства № 97492 и 97697.
6. Б. Н. Тютюников, А. А. Перченко, А. Н. Кудряшов. Авторское свидетельство № 103021.

---

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНА ДО ОДНОАТОМНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

*В. С. Варламов и А. И. Ильина*

*(Всесоюзный научно-исследовательский институт жиров)*

Получение жирных кислот для мыловаренной и других отраслей промышленности путем жидкофазного окисления насыщенных углеводородов жирного ряда кислородом воздуха приобретает широкое промышленное значение.

К числу важнейших факторов, определяющих скорость и направление процесса жидкофазного окисления парафина кислородом воздуха до жирных кислот, относятся температура и катализаторы.

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Вопросы влияния температуры на скорость окисления парафина кислородом воздуха изучались неоднократно.

Еще в 1930 г. Цернер [1] установил, что окисление парафина начинается при  $150-160^{\circ}$  и может продолжаться далее при  $120^{\circ}$ . По данным В. К. Цысковского [2], начавшееся окисление углеводородов в присутствии катализатора далее идет успешно при  $130-135^{\circ}$  и в отсутствие катализатора.

Остаются сравнительно мало изученными вопросы влияния температуры на направление процесса окисления углеводородов, в частности до одноатомных карбоновых кислот.

Окисление парафина велось в заводских условиях, в алюминиевом аппарате с загрузкой 30 т парафина в присутствии катализатора. Воздух подавался в количестве  $60 \text{ м}^3/\text{час}$  на 1 т парафина.

На окисление бралась  $1/3$  исходного парафина и  $2/3$  неомыляемых, т. е. углеводородов, не окислившихся до кислот в предыдущих опытах.

Окислялись товарные нефтяные, смоляные и синтетический парафины (последние импортные) с т. заст. в пределах  $50-54^{\circ}$ . Содержание в них «масел» было в пределах 0,5—2%.

Перегонялось 70—96% от исходных парафинов в пределах  $380-450^{\circ}$ .

Применялся марганцевокалиевый катализатор в виде перманганата калия и двуокиси марганца — отхода витаминного производства. Двуокись марганца содержала калийную щелочь в количестве около 5%, считая на едкий калий.

Катализатор вводился в нагретый до 120° парафин в виде 10%-ного раствора и суспензии. Парафин с суспендированным катализатором подавался в окислительную колонну для окисления после отгонки всей воды. В опыте 3 10%-ный раствор перманганата в воде подавался непосредственно в загруженный в окислительную колонну парафин при 90°. Парафин продувался воздухом при нагревании до испарения всей воды. Далее окисление велось при 112°.

Условия окисления парафина в описываемых четырех опытах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия окисления парафина

№ опыта	Температура окисления, °С	Катализатор		Исходный парафин, %		Продолжительность окисления, часы и мин.	Загружаемая смесь
		наименование	количество, %	отечественный	импортный		
1	125—105	KMnO <sub>4</sub>	0,2	40	60	20 <sup>40</sup>	Суспензия катализатора в парафине То же
2	117—105	MnO <sub>2</sub>	0,1Mn	50	50	18 <sup>25</sup>	
3	112	KMnO <sub>4</sub>	0,2	70	30	19 <sup>20</sup>	Парафин и водный раствор KMnO <sub>4</sub>
4	125	MnO <sub>2</sub>	0,1Mn	100	0,0	16 <sup>20</sup>	Суспензия катализатора в парафине

Смена температурного режима проводилась по достижении кислотного числа 7; в опыте 1 — через 6,5 час., в опыте 2 — через 5 час. после начала окисления.

В опыте 3 реакция от начала до конца проводилась при 112°, а в опыте 4 — при 125°.

Окисление парафина велось до кислотного числа 65—77, что отвечает содержанию в полученном окисленном парафине 32—40% нерастворимых в воде жирных кислот.

В процессе окисления парафина отбирались пробы через каждые 2 часа. В пробах устанавливались химические показатели окисляемого парафина и аналитически выделяемых из него нерастворимых в воде жирных кислот.

Рост кислотных чисел во всех четырех опытах показывается (рис. 1) кривыми, близкими к прямым и имеющими примерно одинаковый наклон. Следовательно, окисление во всех опытах шло с постоянной скоростью. Этот факт является весьма существенным, учитывая, что в опытах 1 и 2 начавшееся окисление парафина велось далее при снижающейся температуре.

Число омыления, полученное в опытах окисленного парафина: опыт 1 — 128,4; опыт 2 — 106,1; опыт 3 — 119,8; опыт 4 — 145,8. Наиболее высокое число омыления окисленного парафина получено в опыте 4, т. е. в случае окисления при более высокой температуре.

Цветность окисляемого парафина, выраженная числом миллиграммов йода в 100 мл раствора иодистого калия и относящаяся к цвету мыла,

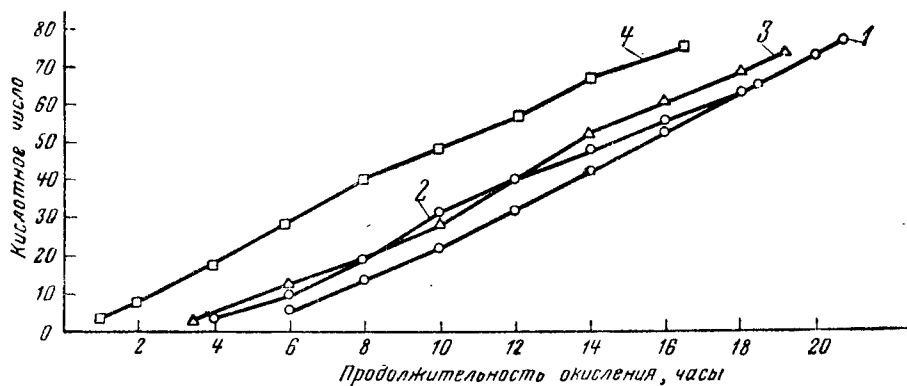


Рис. 1. Изменение кислотного числа окисляемого парафина  
 Цифрами на всех рисунках помечены номера опытов, к которым относятся кривые

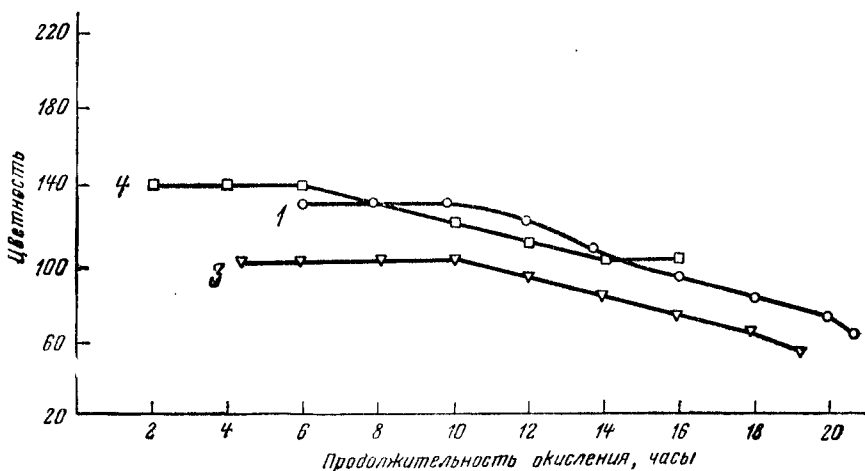


Рис. 2. Изменение цветности окисляемого парафина

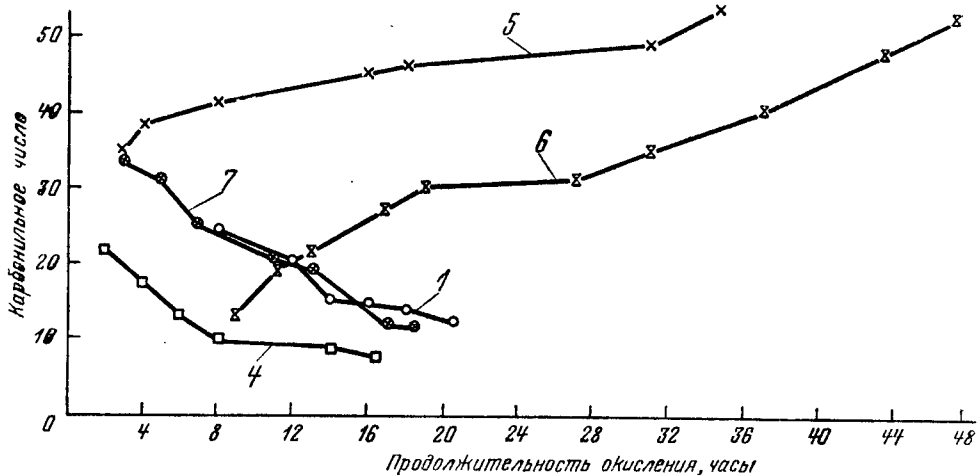


Рис. 3. Изменение карбонильного числа нерастворимых жирных кислот

полученного путем омыления 5 г окисленного парафина, по мере углубления процесса постепенно снижается (рис. 2). Это в известной мере показывает на повышение качества окисляемого парафина с точки зрения качества синтетических жирных кислот. Сказанное подтверждается кривыми изменения карбонильного числа выделяемых из окисленного парафина жирных кислот (рис. 3) об опытах 5—7 см. стр. 290 сл.). Карбонильные числа кислот по мере окисления парафина снижаются. Более высокая цветность парафина в конце окисления наблюдается в опыте 4.

Увеличение содержания нерастворимых кислот в окисленном парафине до 37% (рис. 4) идет примерно с постоянной скоростью.

Более быстро увеличивалось содержание кислот в опыте 4 (окисление при 125°). Скорость нарастания нерастворимых кислот в опытах 1, 2 и 3 примерно одинакова.

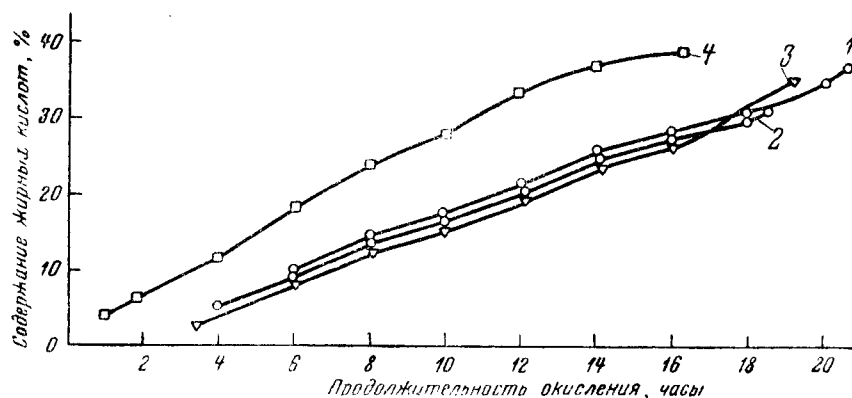


Рис. 4. Увеличение количества нерастворимых кислот в окисляемом парафине

Установлено, что выход нерастворимых жирных кислот на израсходованный парафин с углублением процесса окисления до содержания кислот в количестве 32—40% практически не изменяется. Так, например, выход нерастворимых кислот в опыте 1 спустя 8 час. от начала окисления равен 83,6%, а в конце окисления, т. е. через 20 час. 20 мин., выход равен 84,8%.

Кислотное число аналитически выделенных из окисляемого парафина нерастворимых жирных кислот (рис. 5) в опытах 1, 2 и 3 увеличивается с углублением процесса окисления. В опыте 4 кислотное число увеличилось только до выхода их в количестве 28%. Полученные в этом опыте кислоты в конце окисления имеют наименьшее кислотное число.

Выделенные из окисленного парафина нерастворимые жирные кислоты имеют следующие числа омыления: опыт 1 — 227,2; опыт 2 — 230,1; опыт 3 — 232,0; опыт 4 — 231,7. Следовательно, величины числа омыления кислот мало разнятся между собой.

Установлено повышение на 15—25 единиц числа омыления кислот по мере углубления процесса окисления парафина.

Эфирное число кислот спустя 8 час. и в конце окисления: опыт 1 — 88,0 и 36,0; опыт 2 — 57,0 и 38,1; опыт 3 — 54,4 и 38,4; опыт 4 — 46,0 и 50,3.

В опытах 1, 2 и 3 эфирное число кислот уменьшается по мере углубления процесса окисления парафина. В опыте 4 это число с глубиной окис-

ления увеличивается. Получение в этом опыте менее качественных кислот определено более высокой температурой окисления.

Отношение эфирного числа к кислотному в кислотах (рис. 6) довольно быстро снижается на протяжении первых 8—10 час. окисления. Это происходит вследствие уменьшения величины эфирного числа и увеличения

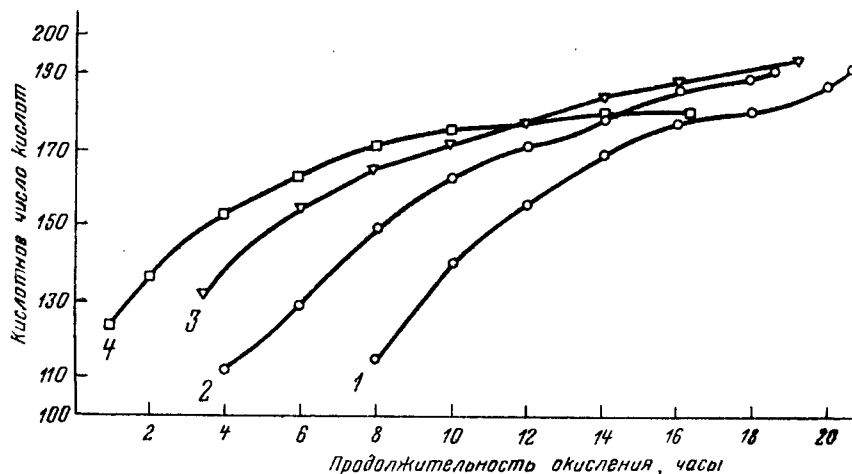


Рис. 5. Изменение кислотного числа нерастворимых жирных кислот

кислотного числа. При дальнейшем окислении в опытах 1, 2 и 3 происходит более медленное, снижение рассматриваемого отношения. В опыте 4 величина отношения эфирного числа к кислотному после 12 час. окисления не снижается.

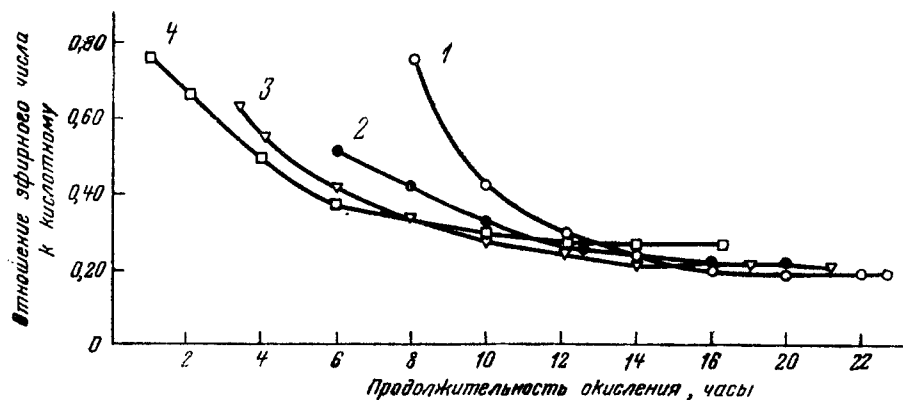


Рис. 6. Изменение величины отношения эфирного числа к кислотному в жирных кислотах

В опыте 1 (окисление при снижающейся температуре до 105°) происходит уменьшение количества окислителей в кислотах в процессе окисления парафина (рис. 7).

В случае окисления при постоянной температуре  $112^{\circ}$  (опыт 3) содержание оксикислот сравнительно невелико и остается примерно постоянным.

В опыте 4 (окисление при постоянной температуре  $125^{\circ}$ ) количество оксикислот все время увеличивается.

Содержание оксикислот в кислотах в конце окисления: опыт 1 — 1,4; опыт 2 — 1,8; опыт 3 — 1,4; опыт 4 — 4,9%.

Согласно приведенным данным, окисление парафина при снижающейся температуре от  $125$  до  $105^{\circ}$  и при  $112^{\circ}$  до выхода не растворимых в воде жирных кислот в количестве 37% сопровождается повышением качества

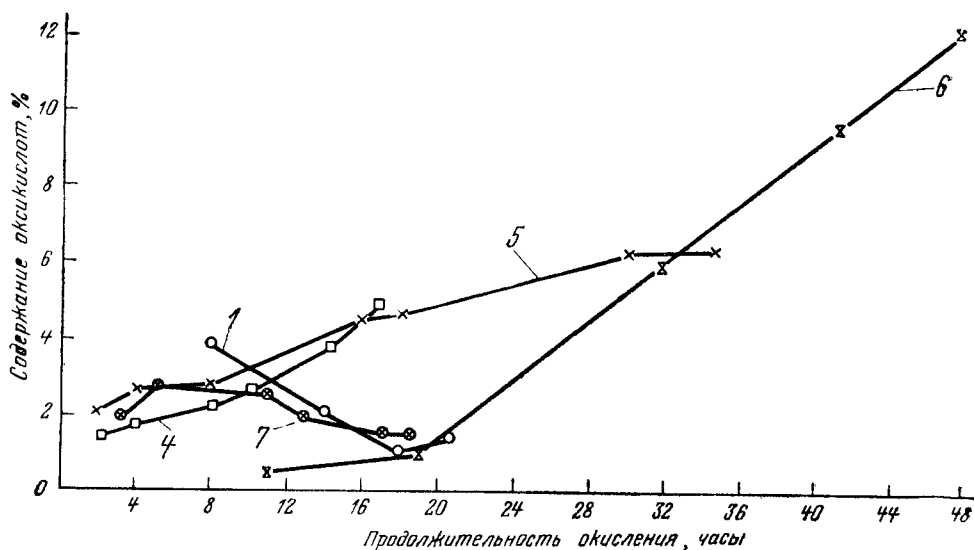


Рис. 7. Изменение содержания оксикислот в нерастворимых кислотах

кислот: снижаются эфирные числа и уменьшается содержание оксикислот и кетокислот. Это объясняется устойчивостью одноатомных жирных кислот к окислению при более низких температурах. В этих же условиях окисляются гидроксильные и кетогруппы окси- и кетокислот.

Практикой установлено, что при  $112^{\circ}$  окисление парафина в присутствии марганцевого катализатора не всегда начинается достаточно быстро.

На основании изложенного целесообразно проводить окисление парафина при снижающейся температуре  $125-105^{\circ}$ .

#### ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

Ряд металлов в виде соединений с кислородом ускоряет процесс окисления углеводородов ниже  $150^{\circ}$ .

В производстве кислот из углеводородов в качестве катализаторов чаще применяют марганец, кальций, калий и натрий. Это объясняется их активностью и дешевизной.

Остается недостаточно изученным вопрос создания при помощи катализаторов направленного процесса окисления углеводородов до одноатомных жирных кислот.

Однако еще в 1930 г. Б. Г. Тычинин и К. И. Иванов [3] установили, что натрий и калий не только ускоряют процесс окисления минеральных

масел, но и способствуют преимущественному образованию одноатомных карбоновых кислот.

Позднее, в 1933 г. Г. С. Петров с сотрудниками [4] установил, что окисление вазелинового масла в присутствии кальциевого катализатора сопровождается меньшим образованием оксикислот и других нежелательных продуктов окисления углеводов.

Опыты по установлению влияния количества катализатора на процесс окисления парафина и качество нерастворимых синтетических жирных кислот приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Влияние катализатора на процесс окисления парафина

№ опыта	Температура окисления, °С	Катализатор		Продолжительность окисления, часы и мин.	Окисленный парафин	
		Наименование	Количество, %		кислотное число	содержание нерастворимых кислот, %
1	125—105	KMnO <sub>4</sub>	0,2	20 <sup>40</sup>	76,3	36,7
5	125—105	KMnO <sub>4</sub>	0,05	34 <sup>30</sup>	69,8	40,2
4	125	MnO <sub>2</sub>	0,1Mn	16 <sup>20</sup>	75,2	39,4
6	125	Без катализатора	Нет	48 <sup>00</sup>	67,8	49,6
7	125—105	KMnO <sub>4</sub>	0,2	18 <sup>30</sup>	68,3	36,2

Окисление в опытах 5, 6 и 7 велось на опытной установке в окислителе из нержавеющей стали (диаметр 0,38 м, высота 2,1 м) с загрузкой 90 кг парафина. Воздух подавался в количестве 1,7 л/мин на 1 кг парафина. Исходный парафин и неомыляемые брались из производства.

В опытах 5 и 7 окислялась смесь из исходного парафина и неомыляемых в отношении 1 : 2. В опыте 6 окислялся один исходный парафин.

В опытах 5, 6 и 7 применялась смесь нефтяных парафинов: 75% дрогобычского и 25% грозненского.

В опыте 5 окисление при 125° продолжалось 4 часа до кислотного числа 7. После этого температура была снижена в продолжение 7 час. до 105°.

В опыте 7 катализатор KMnO<sub>4</sub> вводился ступенчато: 0,05% до начала окисления; 0,075% при кислотном числе окисляемого парафина 13,6; 0,075% при кислотном числе 37,7. В процессе окисления KMnO<sub>4</sub> вводился в окислитель в виде 10%-ного водного раствора.

Окисление парафина в опытах проводилось до кислотного числа 68—76, что отвечало содержанию в окисленном парафине 36—50% жирных кислот.

В опытах 1, 4 и 7 с достаточным количеством катализатора кислотное число окисляемого парафина (рис. 8) возрастает по прямым, примерно параллельным линиям. Причем ступенчатая подача катализатора (0,05; 0,075 и 0,075% KMnO<sub>4</sub>) в опыте 7 не изменила отмеченного прямолинейного нарастания кислотного числа.

Окисление в присутствии 0,05% KMnO<sub>4</sub> (опыт 5) до кислотного числа 22 шло с той же примерно скоростью, что и в опытах 1, 4 и 7. Далее окисление парафина шло в этом опыте более медленно.

Без катализатора (опыт 6) окисление на всем протяжении шло более медленно, несмотря на то, что процесс проводился при 125°.



Цветность окисляемого парафина в опыте 7 (рис. 9) снижается в процессе окисления. В опыте 5 (0,05%  $\text{KMnO}_4$ ) цветность возрастает интенсивно в продолжении первых 16 час. окисления и далее замедленно, достигая величины 350 единиц (рис. 9). Весьма сильно и все время возрастает цветность в опыте 6 без катализатора и достигает в конце окисления величины 600 единиц.

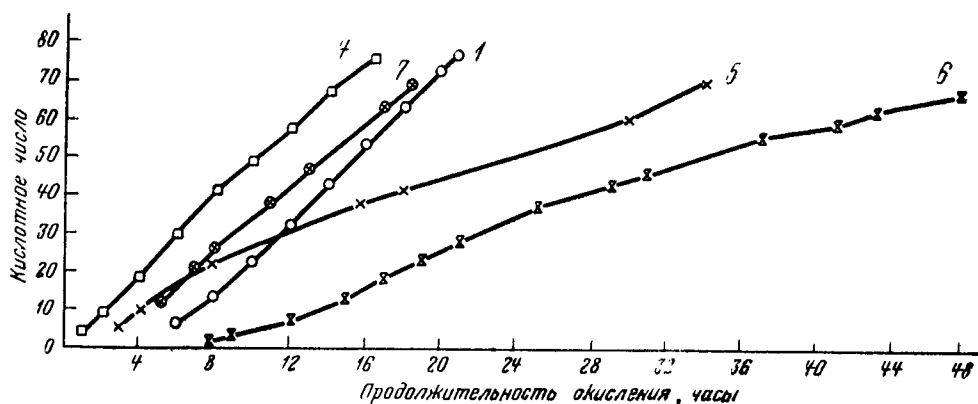


Рис. 8. Изменение кислотного числа окисляемого парафина

Число омыления нерастворимых кислот в окисленном парафине в конце окисления: опыт 1 — 227,7; опыт 5 — 231,7; опыт 4 — 231,7; опыт 6 — 236,8; опыт 7 — 226,3. В конце окисления числа омыления нерастворимых жирных кислот во всех опытах сравнительно мало различаются между собой и колеблются в интервале 226—237 единиц.

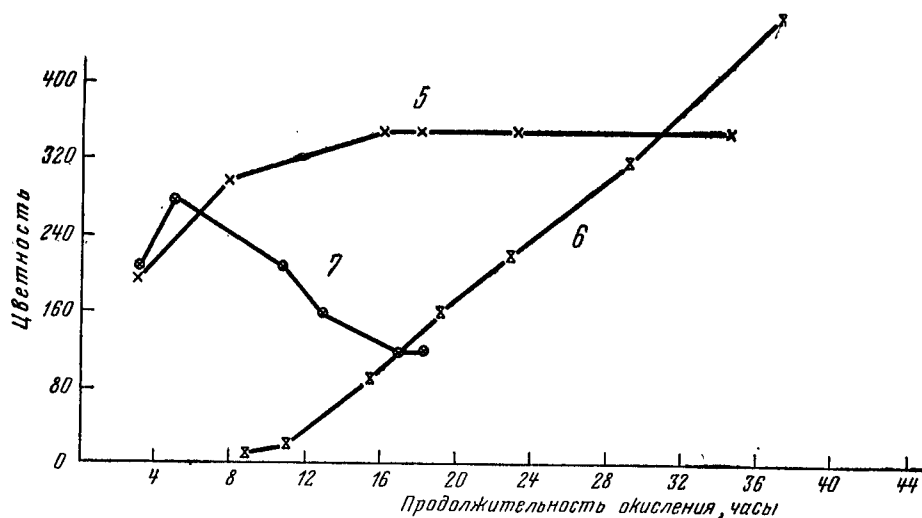


Рис. 9. Изменение цветности окисляемого парафина

Эфирное число нерастворимых кислот спустя 8 час. и в конце окисления: опыт 1 — 88,0 — 36,3; опыт 5 — 56,1 — 63,9; опыт 4 — 46,0 — 50,3; опыт 6 — 26,0 — 69,5; опыт 7 — 52—39,2. Эфирное число кислот в опытах 1 и 7 снижается при окислении. Это определяется наличием достаточного

количества катализатора и мягким температурным режимом окисления. В остальных опытах эфирное число нерастворимых кислот растет. В большей мере оно растет в опыте 6.

В опытах 1 и 7 отношение эфирного числа к кислотному нерастворимых кислот при окислении парафина все время снижается (рис. 10). В опыте 4 снижение рассматриваемого отношения прекращается после 8 час. окисления. Наиболее высокие значения отношения эфирного числа к кислотному в опытах 5 и 6. В опыте 6 (окисление без катализатора) к концу окисления рассматриваемое отношение даже увеличивается.

Карбонильное число кислот в опытах 1, 4 и 7 снижается с углублением процесса (рис. 3) до 8—12 единиц. Карбонильное число кислот в опытах

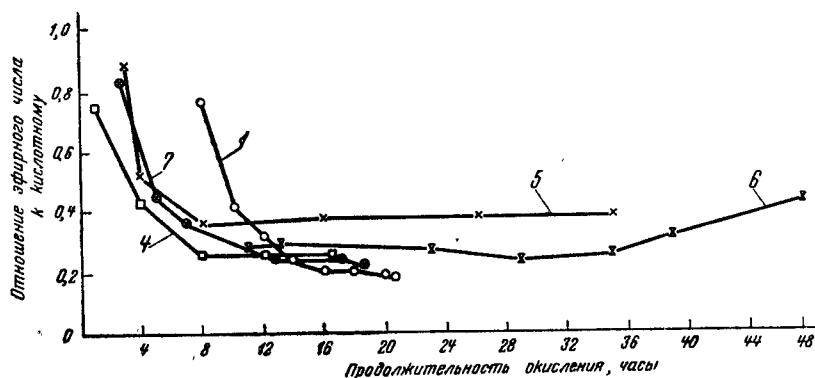


Рис. 10. Отношение эфирного числа к кислотному в жирных кислотах

5 и 6 все время возрастает и достигает в конце окисления 46,2 и 53,0 единиц. Следовательно, окисление парафина при  $125^\circ$  в отсутствие катализатора или с малым количеством его отличается образованием большого количества кислот, содержащих карбонильную группу.

Количество оксикислот в кислотах опытов 1 и 7 сравнительно невелико и уменьшается при окислении (рис. 7). Это определяется наличием необходимого количества катализатора и мягкими температурными условиями ( $125-105^\circ$ ).

Содержание оксикислот в кислотах опытов 5, 4 и 6 увеличивается при окислении. Наибольшее количество их образуется при окислении парафина без катализатора (опыт 6) и с малым количеством катализатора (опыт 5 — 0,05%  $\text{KMnO}_4$ ).

Повышение содержания оксикислот в опыте 4 вызвано окислением при более высокой температуре ( $125^\circ$ ).

Более значительное возрастание оксикислот в опыте 6 связано с отсутствием катализатора, а в опыте 5 — с малым содержанием катализатора.

Согласно приведенному опытному материалу, марганцевокалиевый катализатор при  $125-105^\circ$  благоприятствует направленному окислению парафина до одноатомных карбоновых кислот. Получаемый в присутствии марганцевокалиевого катализатора окисленный парафин отличается меньшей величиной эфирного числа, меньшим карбонильным числом и меньшей цветностью. Получаемые при этом кислоты отличаются меньшим эфирным числом, меньшим карбонильным числом и меньшим содержанием оксикислот.

Весьма интересной для практики является установленная целесообразность ступенчатого введения катализатора в окисляемый парафин. В этом случае идет более быстрое окисление парафина при неизменяемости качественных показателей. При этом необходимо подчеркнуть тот факт, что вначале окисление парафина идет успешно и с меньшим количеством (в четыре раза) катализатора. Однако далее, при недостатке катализатора, удлиняется процесс окисления и возрастает содержание окси- и кето-кислот.

Начальная стадия окисления насыщенных углеводородов нормального строения молекулярным кислородом в представлении Н. Н. Семенова [5] осуществляется по схеме: углеводород → свободный углеводородный радикал → свободный перекисный радикал → гидроперекись.

Согласно опубликованным работам К. И. Иванова [6], Р. Ф. Васильева и Н. М. Эмануэля [7], Прицкова [8], Джокуша [9], Лангенбека и Прицкова [10] и ряда других, дальнейшие превращения гидроперекисей в условиях окисления углеводородов идут в последовательности: распад гидроперекисей под действием тепла и катализаторов с образованием спиртов или карбонильных соединений → окисление гидроперекисей, спиртов, альдегидов и кетонов до двуатомных гидроперекисей, оксиперекисей и карбонилперекисей.

Образующиеся бифункциональные кислородные производные распадаются (М. М. Шемякин и Л. А. Щукина [11]) обычно на кислоту и альдегид с последующим окислением альдегидов до кислот.

О распаде кетогидроперекисей под действием солей марганца сообщает Прицков [8].

#### ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры и катализатора на процесс окисления парафина на выход и качество получаемых синтетических жирных кислот.

2. Подтверждена целесообразность окисления парафина при снижающейся температуре 125—105° до содержания 37% нерастворимых в воде жирных кислот. В этих условиях выход жирных кислот на израсходованный парафин с углублением процесса практически не уменьшается, а качество кислот повышается.

3. Установлено, что марганцевокалиевый катализатор в условиях окисления парафина при снижающейся температуре 125—105° способствует преимущественному образованию одноатомных жирных кислот.

4. Указанное положительное действие катализатора можно объяснить двумя механизмами:

а) катализом дальнейшего окисления спиртовых, карбонильных и подобных кислородных групп до кислот;

б) катализом расщепления сложных кислородных групп (гидроперекисей, кетоперекисей, оксиперекисей и др.) с разрывом связи С—С и образованием карбоксильных групп.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Z e g n e r. Chem. Zeit., 27, 257 (1930).
2. В. К. Цысковский, Н. А. Киселева, ЖПХ, 23, 1001 (1950); Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 293.
3. Б. Г. Тычинин, К. И. Иванов. МЖД, № 4—5, 40 (1930).
4. Г. С. Петров, А. И. Данилович, А. Ю. Рабинович. Развитие методов окисления. Л., Госхимтехиздат, 1933.

5. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
  6. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.—Л., Гостехиздат, 1949.
  7. Р. Ф. Васильев, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР. ОХН, № 4, 387 (1956).
  8. W. Pritzkow. Chem. Ber., 88, 572 (1955).
  9. H. Yockusch. Angew. Chem., 61, 318 (1949).
  10. W. Langenbeck, W. Pritzkow. Chem. Technik, № 4, 116 (1950).
  11. М. М. Шемякин, Л. А. Щукина. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 757.
-

## ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНОГО ТИПА КИСЛОТ ИЗ СОЛЯРОВОГО ДИСТИЛЛЯТА

Г. С. Петров и А. П. Григорьев

Получение кислот окислением жидких углеводородов нефти тесно связано с предварительным сульфированием дистиллятов и получением различного типа сульфокислот, имеющих поверхностно-активные свойства. Получаемые сульфокислоты применяются в различных отраслях промышленности, как эмульгирующие, моющие и способствующие смачиванию водой средства, а также в производстве пластмасс и затвердевающих на холоду смоляных клеев для склеивания древесины и других материалов [1, 2].

### 1. СУЛЬФИРОВАНИЕ СОЛЯРОВОГО ДИСТИЛЛЯТА

Для работы в качестве исходного сырья был взят соляровый дистиллят эмбенской нефти уд. веса 0,898.

2 кг солярового дистиллята было подвергнуто предварительной обработке серной кислотой (моногидратом) и сульфированию олеумом. В начале дистиллят обрабатывался серной кислотой уд. веса 1,84 (5% от веса дистиллята) при нагревании до 70—80° и механическом перемешивании в течение 30 мин. Затем после 1-часового отстаивания кислого гудрона и удаления его производилось трехкратное сульфирование олеумом. Количество олеума бралось по 10% каждый раз; перемешивание велось в течение 30 мин. при помощи механической мешалки при 65—70°. Отстаивание гудрона продолжалось 1 час.

Кислого гудрона получено :

После обработки серной кислотой . . . . .	157 г = 7,85%
„ сульфирования олеумом 1-й раз . . . . .	360 „ = 18,0 „
„ „ „ 2-й „ . . . . .	325 „ = 16,2 „
„ „ „ 3-й „ . . . . .	316 „ = 15,8 „

Общее количество образовавшегося кислого гудрона составило 58,85% от веса взятого масла.

Потери масла при очистке (%):

После обработки серной кислотой . . . . .	2,85
„ „ олеумом 1-й раз . . . . .	8,00
„ „ „ 2-й раз . . . . .	6,25
„ „ „ 3-й раз . . . . .	5,8
Потери при переливании . . . . .	1,2

---

Общие потери . . . . . 24,1

В отстоянном масле после сульфирования олеумом определено количество растворенных в нем  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Определение велось улавливанием в щелочном растворе кислых газов, выдуваемых из масла воздухом при нагревании до  $40-60^\circ$ . Воздух, для освобождения его от углекислоты, предварительно пропускаться через ловушку с сухим едким натром и натровой известью.

Три определения показали следующее содержание кислых газов в масле в переводе на  $\text{SO}_2$ :

1-е определение:	0,131	вес. %	или 10	объемн. %
2-е "	0,024	"	" 8,3	"
3-е "	0,027	"	" 9,3	"

## II. ВЫДЕЛЕНИЕ СУЛЬФОКИСЛОТ ИЗ СУЛЬФИРОВАННОГО СОЛЯРОВОГО ДИСТИЛЛЯТА

Сульфокислоты, растворенные в дистилляте, извлекались из него в виде натриевых или аммиачных солей по методу, описанному ниже. Этот метод дает возможность применять железную аппаратуру вместо освинцованных резервуаров, обычно применяемых при извлечении сульфокислот водой или водным раствором спирта.

300 г кислого масла нейтрализовалось сухой содой, измельченной в коллоидальной мельнице с небольшим количеством масла до состояния жидкой кашицы. На нейтрализацию пошло 4 г (1,3%) соды, которая была взята с некоторым избытком, так как часть ее выпадала на дно сосуда в непрореагировавшем состоянии. Одновременно через масло продувался воздух для отдувки кислых газов  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Воздух продувался в течение 1,5 час. Нейтрализованные содой кислоты вымывались водой. Однако при этом образовывалась чрезвычайно стойкая эмульсия, которая только после прибавления 15 мл (5% от веса масла) спирта и встряхивания в делительной воронке разделялась на два слоя. После упаривания нижнего слоя, состоявшего из спирто-водного раствора натриевых солей сульфокислот, были получены сухие соли этих кислот желтого цвета, хорошо пенящиеся в воде [3].

Таким же образом, но без продувки масла воздухом, и при слабом нагревании и перемешивании проводилась нейтрализация кислого масла углекислым аммонием. Углекислого аммония пошло для нейтрализации 1,25%. После извлечения из масла водным спиртом аммонийных солей и упаривания их был получен продукт, схожий с предыдущим (с натриевыми солями).

## III. ОБРАБОТКА КИСЛОГО ГУДРОНА

Кислый гудрон, полученный в результате очистки солярового дистиллята олеумом, подвергался различным обработкам для выделения из него сульфокислот.

### 1. Выделение из кислого гудрона сульфокислот и получение натриевых солей

Так как кислый гудрон содержит большое количество серной кислоты, освободиться от которой простой отмывкой водой не представляется возможным, ввиду легкой растворимости в воде самого гудрона, — была

произведена попытка отмыть серную кислоту насыщенным раствором поваренной соли. Однако ни насыщенным раствором хлористого натрия, ни добавлением сухой соли и последующим нагреванием, добиться разделения гудрона на два слоя не удалось. Раствор оставался жидким, однородным. После этого для отделения органических веществ кислого гудрона от серной кислоты в гудрон было добавлено около 25% нефтяных кислот (смеси карбоновых и оксикислот). Смесь была нагрета, хорошо перемешана и оставлена отстаиваться на ночь. На следующий день произошло разделение слоев гудрона и воды.

Аналогичный опыт отслаивания гудрона был произведен с применением жирных кислот, высыхающих и полувсыхающих масел. Результат получен положительный. Разделение слоев произошло после суточного отстаивания. Отделение смеси сульфокислот от нефтяных или жирных кислот производилось обработкой 30—40%-ным водным этиловым спиртом.

## 2. Экстракция натриевых солей сульфокислот

103 г кислого гудрона, растворенного в 150 мл воды, было нейтрализовано при нагревании 20%-ным раствором едкого натра. На нейтрализацию пошло около 30% от веса гудрона сухого едкого натра. Водный раствор солей был несколько упарен и замешан с древесной мукой, взятой в количестве около 40% от веса гудрона. Высушенная при 70—80° масса была измельчена в тонкий порошок и подвергнута экстракции последовательно петролейным эфиром, бензолом и спиртом [4].

### а) Экстракция петролейным эфиром

50 г полученного порошка экстрагировалось в течение 6 час. После отгонки растворителя было получено 7,6% \* жидкого масла коричневого цвета.

Полученный экстракт был применен в качестве расщепителя жиров. Расщеплению подвергался саломас в присутствии 1,5% экстракта и 2% серной кислоты. Результаты получены неудовлетворительные. Через 3,5 часа кислотное число саломаса достигло всего 4,6. }

### б) Экстракция бензолом

После обработки петролейным эфиром экстрагирование нейтрлизованного гудрона продолжалось дальше бензолом. Экстракция длилась 4 часа. Бензольный раствор во время экстракции окрашивался в темный цвет. После отгонки растворителя было получено 9,2% смолы темно-коричневого цвета, хорошо растворяющейся в воде с образованием пены при встряхивании. С бензольным экстрактом также было проведено расщепление саломаса. Расщепление велось в колбе с пропусканием острого пара в присутствии 1,5% экстракта и 2% серной кислоты.

Кислотное число саломаса через 8 час. расщепления достигло 84,7. При увеличении времени расщепления до 8,5 час. и введении 2,5% серной кислоты, кислотное число достигло 164,0 или 82,0% при пересчете на олеиновую кислоту.

\* Выходы в данном случае, а также во всех последующих экстракциях, приводятся по отношению к весу взятого для нейтрализации гудрона.

## в) Экстракция спиртом

Последняя экстракция того же образца проводилась 95%-ным этиловым спиртом. Экстракция длилась 8 час.; при этом спирт все время окрашивался в темно-коричневый цвет.

После отгонки растворителя полученный экстракт в количестве 41,6% представлял собой твердый продукт темно-коричневого цвета, хорошо растворяющийся в воде. Указанный экстракт был также испытан в качестве расщепителя жиров. Однако, как и в случае с петролейно-эфирной вытяжкой, положительных результатов не получено. По-видимому, только та часть натриевых солей сульфокислот, выделенных из гудрона, которая извлекается бензолом после петролейного эфира, имеет способность расщеплять жиры. В этой части содержались наиболее высокомолекулярные поверхностно-активные сульфокислоты.

Бензольный и спиртовый экстракты были испытаны на их способность смачивать ткани. Испытание проводилось по одному из принятых методов, заключающемуся в том, что суровый миткаль размером  $6 \times 5$  см с ровными краями весом 0,315—0,020 г опускался на 10 сек. в 200 мл раствора, содержащего 2 г вещества в 1 л воды; затем образцам давали стечь в течение 50 сек. и взвешивали в стаканчике с притертой пробкой. Привес миткаля, или смачивающая способность (поглощенный водный раствор испытуемых препаратов), выражался в процентах.

Смачивающая способность бензольной вытяжки составляла 232,6%. Смачивающая способность спиртовой вытяжки — 191,7%.

Определение поверхностного натяжения растворов тех же экстрактов (концентрация растворов 0,2%), проведенное в сталагмометре Траубе, дало следующие показатели:

Бензольный экстракт . . . . .	69 капель
Спиртовой „ . . . . .	69 „
Дистиллированная вода . . . . .	42 „
Сульфокислоты „контакт“, полученные сульфированием солярового дистиллята . . . . .	70 „

Приведенные выше данные смачивания показывают, что сульфокислоты, не имеющие эмульгирующей способности при расщеплении жиров могут быть в ряде применений использованы как смачивающие средства.

#### IV. ОКИСЛЕНИЕ ВАЗЕЛИНОВОГО МАСЛА И ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ И ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Для работ по окислению применялся эмбенский соляровый дистиллят уд. веса 0,8980. Дистиллят был предварительно подвергнут кислотной и щелочной очисткам. Очистка проводилась на камеральной установке 20% серной кислоты в три приема, причем в первый раз применялась серная кислота уд. веса 1,84 в количестве 6%. Вторая и третья очистки производились олеумом по 7% каждый раз, считая от веса очищаемого дистиллята. После однократной промывки водой масло затем промывалось 1% щелочи (NaOH) крепостью в 8° Be' и снова водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученное вазелиновое масло было прозрачным желтого цвета и имело снизившийся уд. вес 0,8826.

Окисление вазелинового масла, полученного в результате сульфирования солярового дистиллята, проводилось в присутствии твердых мелкодисперсных катализаторов основного характера. Обычно при окислении



высококипящих углеводородов нефти применяются растворимые в них соли металлов: стеараты или нафтенаты. Но для приготовления этих катализаторов требуется значительный расход жирных или нафтовых кислот. Применение перманганата, употребляемого иногда при окислении парафина, является также дорогим, поэтому мы применяли твердые мелкодисперсные катализаторы основного характера. На возможность использования таких катализаторов указывалось в первых патентах Шаала по окислению углеводородов нефти [5].

В качестве катализатора была применена порошкообразная смесь, состоящая из 80% углекислого натрия, 10% едкого натра и 10% окиси магния; катализатор вводился в количестве 2% от веса окисляемого масла; окисление проводилось в стеклянной аппаратуре при нагревании до 140°.

В дальнейшем в качестве катализатора применялась суспензия из соды, окиси кальция, окиси магния и каолина, полученная в присутствии вазелинового масла.

Катализатор состоял из 0,5 в. ч. соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 0,2 в. ч.  $\text{CaO}$ , 0,3 в. ч.  $\text{MgO}$ , 5 в. ч. каолина. Указанные смеси компонентов (катализатора) брались в количестве 2% от веса масла, и окисление велось при 140° до кислотного числа 7.

Из окисленного масла была выделена смесь кислот в виде натриевых солей, из которых путем разложения получены кислоты. Выход за один цикл окисления определялся количеством 13—20% смеси кислот; при 3—4 циклах окисления можно получить до 60% кислот от исходного вазелинового масла. Полученные кислоты имели следующие показатели:

кислотное число . . . . .	119,8
коэффициент омыления . . . . .	185,2
ацетильное число . . . . .	136,2
неомыляемых веществ, % . . . . .	6,04

Из смеси кислот при обработке легким бензином выделялось около 30% смолообразных оксикислот, не растворимых в бензине, но растворимых в бензоле.

Для использования в технике полученной окислением соляровых дистиллятов смеси кислот необходимо выделять из них не растворимые в бензине смолообразные оксикислоты, которые можно использовать в производстве фенопластов; причем для некоторых типов слоистых фенопластов и пресспорошков 50% фенола можно заменить оксикислотами [2].

Помимо этого оксикислоты для некоторых применений можно использовать в виде смол, полученных конденсацией с фурфуролом. Смесь кислот, освобожденная от оксикислот без выделения ангидридов и неомыляемых веществ, может быть использована в производстве солевых олиф. В последнее время нами установлена возможность получения поверхностно-активных сульфокислот нового типа сульфированием нафтовых кислот или кислот, полученных окислением жидких углеводородов нефти, в присутствии фенолов и терпенов.

## ВЫВОДЫ

1. Представляется целесообразным соляровые фракции нефти до конца перерабатывать в различные кислоты: сульфокислоты, карбоновые кислоты и оксикислоты без получения в качестве побочного продукта вазелинового масла.

2. Различного типа сульфокислоты, оксикислоты и карбоновые кислоты могут найти широкое промышленное применение в производстве эмульгирующих, моющих и смачивающих средств, а также в производстве пластмасс и заменителей олифы.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Петров, Н. П. Круглая. Пластичные массы, № 3, 16 (1935).
  2. Г. С. Петров. Химическая промышленность, № 12, 2 (1944).
  3. Г. С. Петров, А. П. Григорьев. Авторское свидетельство № 50436.
  4. Г. С. Петров. Синтетические жирные кислоты. М., Пищепромиздат, 1944.
  5. E. S c h a l. Герм. пат. 32705 (1884); Англ. пат. 12806 (1884).
-

---

## ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ

*И. Б. Чертков и В. Н. Зрелов*

*(Научно-исследовательский институт горюче-смазочных материалов)*

Возможность получения ценных кислородных соединений путем прямого окисления углеводородов отвлекала исследователей от изучения процессов окисления углеводородов, протекавших при умеренных температурах, с малыми скоростями. Между тем, очевидно, что эта сторона дела представляет также значительный интерес.

При хранении топлив повышенные температуры, свет, каталитическая активность металла, из которого изготовлена емкость, концентрация кислорода и другие могут оказывать иницирующее действие на развитие окислительных радикально-цепных превращений углеводородов, в то время как низкие температуры, ограниченный доступ кислорода к топливу, ингибирующие добавки могут резко тормозить развитие процесса, способствуя обрыву цепей в начальный период их возникновения.

Весьма мало известно об активности радикалов углеводородов. Однако не подлежит сомнению, что для соединений различного химического строения активность радикалов также различна. Вот почему склонность топлив к окислению в значительной степени зависит от их химического состава.

Поскольку активность радикалов углеводородов различна и зависит от химического строения, в процессе окисления следует ожидать не только образования в топливе цепей различной длины, но и различного влияния на процесс окисления соединений, играющих роль инициаторов или замедлителей.

Предполагается, что замедлители реакций окисления, вступая в реакцию с углеводородным радикалом цепи, образуют новый радикал, но уже с малой активностью, который успевает раньше исчезнуть путем рекомбинации, нежели войти в реакцию с новой молекулой и возродить цепь.

Вот почему мы наблюдаем различную активность ингибирующих окисление топлива добавок, эффективность которых и оптимальное количество зависят не только от их химического строения, но и от химического состава топлива.

Что же касается цепной реакции, то скорость ее развития тем больше, чем больше при данных условиях присутствует в смеси реакционно-способных углеводородов [1].

Первичным продуктом окисления являются перекиси, которые сами имеют способность катализировать процесс окисления в целом, а также

инициировать его, порождая свои радикалы  $\ddot{O}$  и  $OH\cdot$ , что следует объяснить относительной легкостью разрыва перекисного кислорода  $-O-O-$ .

До недавнего времени о первичном продукте окисления углеводов—перекисях имелось весьма недостаточно сведений, поскольку выделить, идентифицировать и сохранить столь реакционно-способные вещества, как перекиси, не удавалось.

В последние 20 лет картина резко изменилась. Были получены, выделены и охарактеризованы перекиси многих соединений, главным образом углеводов, что позволило в значительной мере проникнуть в наиболее трудную область процессов дальнейшего превращения перекисей.

Большая заслуга в систематизации и пополнении наших знаний о перекисях принадлежит К. И. Иванову [2]. Благодаря трудам К. И. Иванова и его коллектива научных сотрудников были по существу впервые изучены строение и характеристики перекисей значительного количества углеводов.

Представление о процессах окисления углеводородных топлив в условиях их хранения можно получить на основании исследования состава кислородных соединений, накапливающихся в топливе и представляющих продукты распада, дальнейших превращений и взаимодействия перекисей.

Этому вопросу до сих пор уделялось недостаточное внимание, что следует также объяснить методическими трудностями, возникающими при изучении состава так называемых смолистых соединений топлива. Между тем, очевидно, что действительно смолистые соединения не могли характеризовать процесс окисления в целом, поскольку они являлись лишь продуктами глубоких и конечных превращений в условиях хранения топлив небольшой части образующихся кислородных соединений. Основная масса кислородных соединений должна представлять собой первичные продукты распада перекисей и поэтому не может быть отнесена к смолистым соединениям.

Если под «смолистыми соединениями» следует понимать неперегоняющуюся смесь продуктов уплотнения, то основная масса кислородных соединений, являющаяся первичными продуктами распада перекисей, должна представлять собою смесь соединений, разделение и характеристика которых возможна известными методами.

Значительный вклад в изучение продуктов окисления углеводов, главным образом продуктов более глубоких превращений, внесли Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн.

Ими было показано, что в условиях повышенных температур ароматические и нафтоароматические углеводороды не только сами весьма устойчивы к окислению, но и оказывают предохраняющее от окисления влияние на углеводороды иного строения [3].

Кроме того, авторы показали, что высокомолекулярные смолы, выделенные из дистиллятных масел, являются активными антиокислителями, однако концентрация их при этом должна быть довольно высокой. Такие свойства имеют смолистые соединения, радикалы которых представляют ароматическое кольцо с боковыми цепями и, по мнению одного из авторов, отвечают по своему строению простым эфирам и тиоэфирам ароматического и нафтоароматического рядов [4].

Нами изучался состав кислородных соединений, полученных в процессе окисления углеводородных топлив, выкипавших в пределах 80—320°, в условиях их хранения.

Топлива были получены как в процессе прямой перегонки, так и в процессе термического крекинга из нефтей различного месторождения [5—7]. При этом исходили из следующих представлений.

Современные топлива представляют собой сложную смесь углеводородов и небольших количеств сернистых соединений (в пересчете на серу— до 1%), азотистых кислородных соединений (в пересчете на кислород— до 1%).

Химическое строение соединений, составляющих топливо, различно и недостаточно изучено.

Хранение топлива обычно протекает при температуре и давлении окружающего воздуха. Однако, как известно, для различных климатических поясов и периодов года температура и давление воздуха изменяются в широких пределах.

Топливо хранится в резервуарах в условиях, когда на единицу его объема приходится различные поверхности металла и различные поверхности соприкосновения с кислородом воздуха.

Наряду с химическим составом топлива, условия хранения играют первостепенную роль в изменении его качества. В составе топлива изменяются соединения различной реакционной способности.

Известны промышленные методы отделения наиболее реакционно-способных соединений от основной массы топлива.

Стабильность топлива при хранении определяется полнотой отделения этих соединений. Эти процессы, как правило, сложны и сопровождаются значительными потерями (до 10% топлива). Хорошо известны трудности в проведении четкого разграничения между соединениями с большей и меньшей химической активностью.

В наиболее стабильных топливах, которые могут храниться без заметного изменения качества в течение нескольких лет, также присутствует небольшое количество реакционно-способных соединений.

Таким образом, стабильность топлив определяется не только условиями его хранения, но и количеством присутствующих в нем реакционно-способных соединений.

Достаточные знания строения соединений, подвергающихся в топливе превращениям при температуре окружающей среды, а также сущности протекающих при этом процессов, позволили бы правильно определить практическую сторону вопроса, а именно:

1) присутствия каких соединений следует избегать в топливе для удлинения срока его хранения без заметного изменения качества (технология получения и методы очистки топлива);

2) оптимальные условия хранения топлива, соблюдение которых привело бы к увеличению допустимого срока его хранения.

В период хранения в топливе могут развиваться процессы, связанные как с простым химическим воздействием реакционно-способных соединений, так и с их окислением кислородом воздуха или, как принято считать, автоокислением топлив.

Последнее играет доминирующую роль.

Лишь в отношении незначительной части углеводородов топлива, не подвергшихся окислению, можно предположить процессы непосредственного уплотнения.

Процессы окисления весьма сложны, многостадийны и развиваются по законам цепных реакций. Это приводит к тому, что под влиянием некоторых промежуточных продуктов реакции окислению могут подвергаться такие соединения, которые достаточно устойчивы в обычных условиях хранения топлива (например, олефины).

Накопление некоторых продуктов окисления в топливах понижает их антикоррозионные качества, приводит к повышенному образованию осадков, смолоотложению на металлах и, следовательно, к ухудшению условий эксплуатации.

Чрезмерное присутствие смолистых соединений и продуктов глубокого уплотнения приводит к забивке топливных фильтров и к ограничению или прекращению подачи топлива в двигатель.

В зависимости от условий окисления могут получаться соединения, инициирующие дальнейшее окисление топлива, в то время как другие будут оказывать тормозящее действие на дальнейшее развитие процесса.

Все эти процессы развиваются в зависимости от условий с различными скоростями, регулирование которыми представляет значительные трудности.

В данном случае приходится иметь дело с микропроцессами, развивающимися лишь на небольшой части материала.

Однако значение их велико и распространяется на все топливо в целом.

Окисление топлива осуществляется в жидкой фазе за счет кислорода воздуха, диффундирующего с поверхности «зеркала» жидкости в толщу слоя. Поскольку концентрация кислорода, проникающего при этом в топливо, и температура невелики, скорости процесса также малы. Для стабильных топлив время заметного изменения их качества измеряется годами, для малостабильных — месяцами.

Кислородные соединения выделялись из топлив методом хроматографии периодически, через каждые 6 мес. их хранения в температурных условиях окружающего воздуха.

Для топлив, полученных прямой перегонкой, общее количество кислородных соединений, накапливавшихся в процессе их хранения, находилось в пределах 0,1—0,2 вес. %. Для крекинг-топлив — в пределах 0,5—1,2 вес. %. Кислородные соединения на 75—80% для топлив прямой перегонки и 60—75% для крекинг-топлив состояли из перегоняющихся в вакууме соединений.

Характеристика кислородных соединений, выделенных из некоторых топлив, приведена в табл. 1.

Таблица 1

*Характеристика кислородных соединений, выделенных из лигроино-керосиновых фракций сернистых нефтей*

Фракция	Содержание кислородных соединений, %	Состав кислородных соединений, %			Пределы кипения нейтральных перегоняющихся кислородных соединений, °С при 4 мм рт.ст.
		кислых	нейтральных	нейтральных перегоняющихся	
Прямой перегонки	0,103	0,88	99,12	78,70	38—150
	0,041	1,42	98,58	74,50	43—142
Термического крекинга	0,632	1,37	98,63	74,20	79—183
	0,364	1,45	98,55	78,30	43—205
	0,474	3,13	96,87	67,20	60—174

Сравнение средних молекулярных весов и температуры выкипания топлив и их кислородных соединений показывало, что мы имели дело с соединениями, углеродный скелет которых был близок к таковому для окисляемой молекулы углеводорода.

Дистиляты кислородных соединений представляли преимущественно смесь ненасыщенных соединений с гидроксильной (спиртов) и карбонильной (кетонов и альдегидов) группами.

В табл. 2 в качестве примера приведена характеристика спиртов, выделенных из кислородных соединений бакинской лигроино-керосиновой фракции прямой перегонки. Кислых соединений в дистилятах практически не оказалось. Они присутствовали в весьма небольшом количестве в исходных соединениях и представляли главным образом «оксикислоты».

По-видимому, характеристика окисленности топлива по величине кислотного числа недостаточно обоснована с точки зрения представления о суммарном содержании кислородных соединений в нем.

Характеристика кислородных соединений топлив, независимо от их химического строения, происхождения нефтей и методов переработки, была близка. Это значило, что в топливах окислению подвергались в основном однотипные по химическому строению углеводороды, а продуктами распада их перекисей являлись преимущественно соединения с гидроксильной и карбонильной группами.

Судя по строению кислородных соединений, был сделан вывод о том, что окислению в условиях хранения топлив подвергались углеводороды, имевшие строение бензольного кольца с боковой ненасыщенной алифатической цепью. Присоединение кислорода происходило у углеводородных атомов боковой цепи при сохранении ненасыщенных связей.

Следовательно, именно углеводороды такого строения наиболее подвержены окислению в условиях хранения топлива, а стабильность топлив определяется, в основном, их количеством в углеводородной смеси,

Таблиц 2

*Характеристика спиртов, выделенных из кислородных соединений бакинской лигроино-керосиновой фракции прямой перегонки*

Пределы выкипания при 5 мм рт. ст., °С . . . . .	128—144
Удельный вес $d_4^{20}$ . . . . .	0,9893
Молекулярный вес . . . . .	207
Гидроксильное число . . . . .	238
Показатель преломления $n_D^{20}$ . . . . .	1,5247
Иодное число . . . . .	169

Скорость окисления лигроино-керосиновых фракций будет пропорциональна концентрации в них малостабильных углеводородов, в том числе указанного строения. Так, топлива прямой перегонки, в которых эти углеводороды присутствуют в малых количествах (до 0,2%), стабильны и могут храниться без значительного изменения качества годы; топлива, в которых количество этих углеводородов достигает 0,5% и вы-

ше, — малостабильны, их качество заметно ухудшается в течение нескольких месяцев хранения.

Отсюда удаление из топлива реакционно-способных углеводородов, в частности имеющих строение бензольного кольца с боковой ненасыщенной цепью, привело бы к значительной стабилизации даже таких топлив, которые главным образом состоят из ненасыщенных соединений (крекинг-топлива) и которые в связи с этим считаются нестабильными. Удаление наиболее реакционно-способных в условиях хранения топлива углеводородов может быть осуществлено путем предварительного окисления их в топливе в мягких условиях и затем отделения кислородных соединений хроматографическим путем.

Топливо, освобожденное от кислородных соединений, должно ингибироваться, что предотвратило бы развитие процессов окисления в отношении углеводородов иного строения в течение значительного периода времени.

Кислородные соединения, выделенные хроматографическим путем, после известной очистки и разделения могли бы иметь свое применение.

Сведения о характере развития цепных реакций окисления углеводородов, о первичном акте окисления — образовании перекисей и, наконец, полученные в последнее время данные о продуктах окисления, накапливающихся в топливах в процессе их длительного хранения, позволяют наметить основные пути превращений, происходящих под влиянием кислорода, проникающего в толщу топлива.

Первичными продуктами окисления являются перекиси, образующиеся при сохранении углеродного скелета исходной молекулы углеводорода.

Перекиси, как весьма неустойчивые соединения, подвергаются дальнейшим превращениям. Превращения протекают в основном по двум направлениям: образуются смолистые продукты их уплотнения и продукты их распада.

Скорости уплотнения прямо пропорциональны концентрации перекиси в реакционной смеси и, следовательно, концентрации реакционно-способных углеводородов в топливе. Вот почему в кислородных соединениях крекинг-топлива присутствует значительное количество смолистых неперегоняющихся соединений.

В качестве продуктов распада перекисей получают в значительной мере ненасыщенные спирты с различным расположением гидроксильной группы и ненасыщенные соединения с карбонильной группой. Можно предположить, что спирты, как относительно устойчивые соединения, в условиях хранения топлива подвергаются дальнейшим изменениям в незначительной мере. В некоторой своей части они могут являться материалом для образования соединений с эфирной группой. Соединения с карбонильной группой, главным образом альдегиды, менее стабильны и могут подвергаться конденсации, вследствие чего будет увеличиваться общее содержание смолистых неперегоняющихся соединений. Часть соединений с карбонильной группой, по-видимому, может окисляться в кислоты. Таким образом, в условиях хранения топлива, когда температура и концентрация кислорода в жидкой фазе невелики, образование кислот и «оксикислот» следует представлять в основном как результат вторичных процессов. Вот почему в продуктах окисления топлив обнаруживается намного меньше кислотных соединений, чем нейтральных кислородных соединений.

Приведенной схемой не исчерпывается все возможное многообразие превращений, однако нам представляется, что ею намечаются основные пути окисления нестабильных углеводородов и превращения кислородных соединений в топливе при его хранении.



Поскольку нестабильность в условиях хранения топлив определяется не только присутствующим количеством реакционно-способных углеводородов, но и соединениями, способными инициировать окисление углеводородов, рассмотрим, какое место в развитии цепной реакции окисления занимают кислородные соединения, характеризующиеся различными функциональными группами.

Хорошо известно, что увеличение смолистых соединений в топливах не происходит беспределно. Наступает период, когда их количество стабилизируется.

Многими авторами [8, 9] тормозящая роль в автоокислении топлив приписывается накапливающимся соединениям фенольного типа.

Между тем далеко не все соединения фенольного типа способны тормозить реакцию окисления топлив [10]. Лучшими ингибиторами из них являются фенолы такого строения, присутствие которых в топливе среди продуктов окисления мало вероятно.

Нами исследовалось влияние на процесс автоокисления топлив некоторых кислородных и смолистых (неперегоняющихся) соединений, накапливающихся в самом топливе [11]. Предварительно эти кислородные и смолистые соединения были разделены на группы: смолы кислого характера, смолы нейтрального характера, соединения фенольного типа, «оксикислоты» (продукты, выделенные из смол кислого характера петролейным эфиром).

Эти соединения добавлялись в топлива, предварительно освобожденные от кислородных соединений хроматографическим путем, в количествах, в которых они присутствовали ранее в топливе.

Склонность к окислению таких смесей оценивалась разработанными нами методами по поглощению кислорода как в тонком [12], так и в толстом слое [13]. Окисленное топливо характеризовалось кислотными числами, «фактическими» смолами и др.

Оказалось, что смолистые соединения кислого характера, в составе которых имелись «оксикислоты», и непосредственно «оксикислоты» являются сильными инициаторами автоокисления топлив. В их присутствии процесс окисления ускоряется в 3—5 раз.

Смолы нейтрального характера в количествах, обнаруженных в топливах, оказывают тормозящее влияние на окисление. Этот тормозящий эффект возрастает с увеличением их концентрации в топливе.

Таблица 3

Характеристика смолистых соединений крекинг-керосина сернистых нефтей

	Кис- лые	Ней- траль- ные		Кис- лые	Ней- траль- ные
Удельный вес $d_4^{20}$ . . . . .	1,0468	1,0640	Элементарный состав, %		
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,5373	1,5990	С . . . . .	70,46	76,02
Молекулярный вес . . . . .	317	269	Н . . . . .	9,16	8,51
Иодное число . . . . .	47	190	О . . . . .	12,24	14,06
Гидроксильное число . . . . .	87	260	С . . . . .	6,54	0,90
Кислотное число . . . . .	24	—	Н . . . . .	1,60	0,51
Эфирное число . . . . .	48	—			

В табл. 3 приводится характеристика смолистых соединений кислого характера, состоявших в значительной мере из «оксикислот», и нейтрального характера, выделенных из крекинг-керосина сернистых нефтей.

Присутствовавшие соединения фенольного типа оказывали незначительное тормозящее влияние на окисление топлива.

Тормозящее влияние смолистых соединений на окисление топлива было отмечено ранее другими исследователями [4, 14],

Новым оказалось то, что в зависимости от химического строения смолистые соединения оказывают различное влияние на окисление топлив. Смолистые соединения нейтрального характера в известных количествах оказывают тормозящее влияние на процесс окисления углеводородов, а смолистые соединения кислого характера, в составе которых находились главным образом «оксикислоты», и непосредственно сами «оксикислоты» оказывают сильное иницирующее влияние [11, 15].

Можно было бы предположить возможность ингибирования топлива накапливающимися в нем нейтральными смолистыми соединениями. Однако для заметного эффекта количество этих соединений должно быть значительным, что ухудшит характеристику топлива по «фактическим» смолам.

Кислые смолистые соединения, в том числе и «оксикислоты», как было показано ранее, являются продуктами, образующимися в небольших количествах в результате более глубоких процессов окислительного превращения. Предотвращение этих процессов в значительной мере способствовало бы повышению стабильности топлив и, следовательно, снижению склонности реакционно-способных углеводородов к окислению.

Нам представляется, что ингибирующие добавки, способствуя образованию малоактивных радикалов, затем продуктов их взаимодействия, тем самым не только ограничивают иницирующее влияние активных радикалов углеводородов и перекисей, а следовательно, возможность развития цепей, но, вместе с этим, предотвращают углубление процесса окисления, что обычно сопровождается образованием кислых продуктов окисления, оказывающих иницирующую роль на процессы автоокисления топлив.

Это позволяет сделать некоторые обобщения, имеющие практическое значение для сохранения и повышения стабильности углеводородных топлив в условиях длительного хранения.

Ухудшение качества топлива в условиях его хранения находится в прямой зависимости от развивающихся процессов окисления в жидкой фазе наиболее реакционно-способных углеводородов, количество которых невелико в сравнении с потерями, имеющими место при стабилизации топлив известными методами (серноокислотная, контактная и контактно-каталитическая очистки).

Склонность топлив к окислению прямо пропорциональна концентрации в углеводородной смеси реакционно-способных в условиях хранения топлив соединений.

Окисление углеводородов протекает по законам радикально-цепных реакций, развитие которых иницируется не только перекисями и рядом других факторов, но и кислыми смолистыми соединениями, «оксикислотами», являющимися продуктами глубоких окислительных превращений.

Улучшение стабильности топлив может быть достигнуто на основе следующего.

1. Топливо должно содержать возможно меньше углеводов, подвергающихся в условиях его хранения окислению.

К таким соединениям в первую очередь относятся не только алифатические ненасыщенные углеводороды, имеющие более одной двойной связи в цепи, но и углеводороды, имеющие строение ароматического кольца с боковой ненасыщенной цепью.

2. Развитие процессов окисления топлив ограничивается в условиях пониженных температур и возможно меньшего доступа кислорода воздуха.

Последнее хорошо удается достигнуть для топлив, хранящихся в герметически закрытых резервуарах под небольшим давлением инертного газа.

3. Присутствие в топливе тормозящих соединений предотвращает или ограничивает развитие окислительных процессов, связанных с образованием активных радикалов углеводородов. При этом ограничиваются также процессы глубокого окислительного превращения и, следовательно, образования инициирующих реакцию окисления кислородных соединений кислого характера — «оксикислот».

Указанные меры могут быть осуществлены в отношении одного и того же топлива полностью или, в зависимости от его химического состава, заданной длительности и условий хранения, эффективности ингибиторов окисления, — частично.

#### ВЫВОДЫ

1. Устойчивость топлив к окислению при умеренных температурах в жидкой фазе зависит от количества присутствующих в топливе моноциклических ароматических углеводородов с ненасыщенной боковой цепью, легко подверженных окислению.

2. Главным направлением окислительного процесса углеводородов указанного выше строения является образование спиртов с сохранением структуры исходных углеводородов. Дальнейшее превращение спиртов — уплотнение с образованием смолистых веществ нейтрального характера.

3. Образование кислот и соединений с карбонильной группой относится к побочным направлениям процесса окисления. Смолистые вещества, образующиеся за счет превращений этих соединений, значительно уступают по количеству нейтральным смолам.

4. Для получения топлив, устойчивых против окисления при умеренных температурах в жидкой фазе, необходимо удаление из них малоустойчивых циклических углеводородов с ненасыщенной боковой цепью или же применение присадок, предотвращающих окисление этих углеводородов и препятствующих уплотнению их продуктов окисления до смолистых веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
2. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
3. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн. Нефт. хоз-во, № 10, 242 (1932); Окисляемость минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1955.
4. Н. И. Черножуков. Проблемы окисления углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1954.
5. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов. ЖПХ, 26, 1039 (1953).

6. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов. ЖПХ, 28, 54 (1955).
  7. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов. Нефт. хоз., № 11, 39 (1953).
  8. Н. А. Орлов, А. С. Осокин. Химия твердого топлива, № 7, 256 (1936).
  9. Н. В. Разумов. Нефт. хоз-во, № 5, 37 (1938).
  10. J. J. Wasson, W. M. Smith. Ind. Eng. Chem., 45, 197 (1953).
  11. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов. ЖПХ, 28, 1332 (1955).
  12. Я. Б. Чертков, Н. И. Маринченко. Новости нефтяной техники, № 2, 6 (1956).
  13. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов. Зав. лабор., № 8, 925 (1954).
  14. Б. Г. Тычинин, Н. А. Бутков. Нефт. и сланц. хоз-во, № 1, 24 (1925).
  15. Я. Б. Чертков, В. Н. Зрелов. Нефт. хоз-во, № 9, 70 (1954).
-

---

## К ВОПРОСУ О РОЛИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

*А. А. Гуреев и З. А. Саблина*

*(Научно-исследовательский институт горюче-смазочных материалов)*

В углеводородных топливах, при их хранении, происходят химические изменения в основном за счет окисления и дальнейших превращений наиболее нестойких углеводородов. При этом образуются продукты окисления смолистого характера и топлива становятся непригодными к применению на двигателях.

Существенное влияние на скорость окислительных процессов в топливах оказывают металлы.

При транспортировке, перекачках и хранении все топлива обязательно соприкасаются с металлами. Кроме того, в самих топливах обнаружены многие металлы в растворенном состоянии. В настоящее время в нефтях и нефтепродуктах найдены: железо, никель, ванадий, алюминий, натрий, кальций, медь, магний, марганец, барий, кремний, хром, олово, свинец, молибден, стронций, кобальт, бериллий, литий, рубидий, серебро, висмут, титан, цинк, калий, золото и др. Таким образом, в условиях хранения и применения, окисление топлив всегда происходит в контакте с металлами.

В данной работе изложены результаты исследования некоторых вопросов механизма каталитического действия металлов на окисление топлив и рассмотрена сравнительная эффективность различных мер предотвращения ускоренного окисления топлив в присутствии металлов. Основная часть работы проводилась на нескольких топливах, значительно различающихся по пределам выкипания и химической стабильности. В дальнейшем основные результаты и найденные закономерности проверялись на образцах автомобильных бензинов, тракторных керосинов и некоторых других топливах.

Окисление топлив проводилось в запаянных ампулах с периодическим замером поглощения кислорода и анализом продуктов окисления. Для некоторых образцов бензинов, кроме того, определялась длительность индукционного периода окисления. Определение содержания антиокислителя проводилось при помощи разработанного нами фотоэлектроколориметрического метода.

Результаты исследования влияния металлов на длительность индукционного периода окисления бензинов приведены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что наибольшую каталитическую активность имеет медь. В ее присутствии индукционный период снижается на 70—80%. Другие металлы также ускоряют окисление топлив, хотя и

Т а б л и ц а 1  
Влияние металлов на длительность индукционного периода  
окисления бензинов

Металл	Содержание древесно-смоль- ного антиокис- лителя, мг/100 мл	Длительность индукционного периода окисления		
		исходного бензина, мин.	в присутствии металла	
			мин.	% от индук- ционного периода без металла
Медь	Не добавлялся	345	85	25
»	50	560	100	18
»	100	760	115	15
»	Не добавлялся	290	75	26
»	»	180	55	30
»	»	75	30	40
»	50	350	70	20
Латунь	Не добавлялся	340	120	35
»	50	560	150	27
»	Не добавлялся	240	105	43
Железо	»	340	240	71
»	50	560	420	75
»	Не добавлялся	75	55	73
Свинец	»	270	265	98
»	50	560	370	66
Цинк	Не добавлялся	210	165	79
»	50	560	500	89
Алюминий	Не добавлялся	230	190	83
»	50	560	470	84
Олово	Не добавлялся	275	235	85
»	50	560	490	87

в меньшей степени. Аналогичная картина сравнительной эффективности металлов получена и при окислении крекинг-керосинов.

Проведенные опыты показали, что разные топлива, в зависимости от их происхождения и химического состава, имеют различную чувствительность к каталитическому воздействию металлов. Высокомолекулярные топлива более подвержены действию металлов, чем низкомолекулярные. Так, например, окисление керосина ускоряется в присутствии металлов больше, чем бензина.

Для разработки эффективных мер борьбы с каталитическим влиянием металлов необходимо было выяснить основные черты механизма, ускоряющего действия металлов при окислении топлив. Для этого нами детально исследовалась роль антиокислителей, всегда имеющих в том или ином количестве в углеводородных топливах.

Все товарные топлива крекингового происхождения содержат некоторое количество природных антиокислителей фенольного типа. Большинство топлив, кроме того, специально стабилизируются на заводах добавлением антиокислителей. Таким образом, окисление топлива всегда происходит в присутствии антиокислителя.

При рассмотрении результатов исследования каталитического действия металлов было замечено, что топлива, в которые вводились антиокислители, имеют большую чувствительность к действию металлов, чем те топлива, которые содержали только природные антиокислители. Это обстоятельство указывало на какую-то особую роль антиокислителя. Для более детального изучения этого явления нами определялся расход древесно-смоляного антиокислителя при окислении бензина в присутствии различных металлов (рис. 1).

Рис. 1 показывает, что при окислении бензина с металлом наблюдается более быстрое расходование антиокислителя, чем при окислении бензина без металла. Скорость расходования антиокислителя в присутствии металлов примерно соответствует степени каталитической активности этих металлов. На основании опытов можно предположить, что ускоренное окисление топлив в присутствии металлов определяется более быстрым расходованием антиокислителя.

Для подтверждения этого наблюдения были поставлены опыты по окислению в присутствии металлических пластинок топлив, лишенных естественных антиокислителей. Удаление антиокислителей проводилось обработкой раствором щелочи или перколяцией через адсорбент.

Результаты окисления таких очищенных топлив (табл. 2) показывают, что поглощение кислорода для образцов, окислявшихся в присутствии металла и без металла, практически одинаково. Иными словами, в отсутствие антиокислителя, в условиях опыта, металлы не ускоряют окисление топлив, содержащих непредельные углеводороды.

Полученный результат был нами проверен при окислении некоторых индивидуальных углеводородов. Исследованию подвергались циклогексен и смесь октенов нормального строения.

Полученные результаты (табл. 3) показывают, что присутствие металлов может не только не ускорять окисления углеводородов, но даже несколько задерживать этот процесс.

В литературе отмечались незначительные антиокислительные свойства некоторых медных солей органических кислот, образующихся при окислении цетана. Очевидно, и в случае окисления циклогексена и смеси октенов имеет место аналогичное явление.

Таким образом, опытами на топливах и чистых углеводородах экспериментально установлено, что присутствие металлических пластинок увеличивает расход антиокислителя, но не ускоряет окисления углеводородной части топлива без антиокислителя. Эти наблюдения заставляют предполагать, что металлы при окислении топлив воздействуют непосредственно и только на антиокислитель.

Можно предположить, что металлы способствуют окислению самого

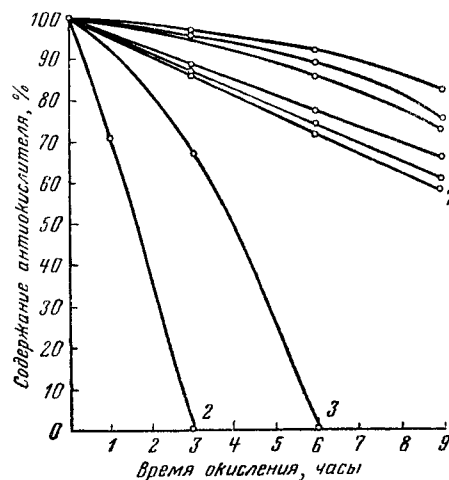


Рис. 1. Изменение содержания антиокислителя при окислении бензина в присутствии различных металлов

1 — без металла; 2 — с медью; 3 — с латуной; 4 — с железом; 5 — с алюминием; 6 — с цинком; 7 — с оловом; 8 — с свинцом

Т а б л и ц а 2

Результаты окисления топлив, лишенных антиокислителей

Металл	Способ удаления анти- окислителя	Поглощение кислорода при окислении, мл	
		без металла	с металлом
Латунь	Выщелачивание	32,0	35,0
»	»	58,2	57,8
»	»	66,1	68,1
»	»	49,0	53,0
Медь	»	55,4	59,0
Железо	»	55,4	55,6
Свинец	»	33,1	34,1
Медь	»	33,1	36,1
Железо	»	33,1	35,1
Медь	»	62,1	61,7
Железо	»	62,1	63,0
Медь	»	28,7	28,6
Железо	»	28,7	29,7
»	»	50,1	50,9
Медь	»	50,1	51,2
»	Фильтрация через силикагель	10,4	10,9
Железо	То же	10,4	10,2
Медь	»	2,1	2,5
Железо	»	2,1	2,0
Медь	»	28,3	28,1
Железо	»	28,3	28,3
Медь	»	45,3	46,3
Железо	»	45,3	44,8

Т а б л и ц а 3

Длительность индукционного периода окисления углеводородов

Образец	Длительность индукционного периода окисления, мин. *		
	без металла	с медью	с желе- зом
Циклогексен . . . . .	45	60	50
Смесь октенев . . . . .	80	100	80
Циклогексен с древесно-смольным антиокислителем сорта Б (50 мг/100 мл) . . . . .	165	105	130
Циклогексен с тормозным препаратом (50 мг/100мл) **	190	125	160
Циклогексен с пароксидифениламином (10 мг/100 мл)	235	130	180
Смесь октенев с древесно-смольным антиокислителем сорта Б (50 мг/100 мл) . . . . .	460	250	390

\* Длительность индукционного периода дана без вычета поправки на разогрев.

\*\* Тормозной препарат — антиокислитель древесно-смольного происхождения.



антиокислителя, поскольку известно, что все вещества, применяемые в качестве антиокислителей, имеют определенную склонность к окислению. Возможно и другое объяснение — антиокислители адсорбируются на металле и перестают тормозить окисление. В пользу предположения о непосредственном воздействии металлов на антиокислитель говорят и наблюдения П. П. Третьякова, который обнаружил снижение эффективности бензолных растворов некоторых антиокислителей после встряхивания их с медными пластинками. Следует отметить, что ускоренный расход антиокислителя не является следствием усиленного окисления углеводородов. Наши опыты с определением количества активного кислорода при окислении смеси октенон без металла с медью (табл. 4) показали, что присутствие металлов не увеличивает количества наиболее активных, перекисных продуктов окисления.

Таблица 4

*Перекисные числа смеси октенон после окисления без металла и в присутствии меди (биохроматный метод)*

Время окисления, часы	Перекисное число	
	без металла	с медью
1	0,97	0,98
3	1,15	1,14
4	1,56	1,49

Проведенные исследования позволили наметить и проверить наиболее эффективные методы защиты топлива от каталитического действия металлов.

Очевидно, в зависимости от состава и строения антиокислителя взаимодействие его с металлом будет ускоряться в разной степени, а следовательно, и топлива, стабилизированные тем или иным антиокислителем, будут иметь различную склонность к окислению в присутствии металла. Поэтому выбором соответствующего антиокислителя можно значительно затормозить окислительные реакции и в присутствии металла. Вообще необходимо отметить, что для более правильного выбора эффективного антиокислителя необходимо оценивать поведение его в топливе в присутствии металла, поскольку в условиях хранения и применения окисление топлив всегда проходит в контакте с металлами.

Нами исследовано большое количество веществ в качестве антиокислителей для различных топлив. Изучению подвергались только такие соединения, которые уже производятся или могут производиться отечественной химической промышленностью, и те, которые вновь синтезированы в последнее время. Ввиду обширности полученного экспериментального материала, основная часть которого выходит за рамки темы настоящего доклада, ниже приводятся лишь отдельные результаты по некоторым антиокислителям (табл. 5).

Как видно из приведенных данных, некоторые антиокислители, имеющие удовлетворительную эффективность в отсутствие металла, показывают слабые антиокислительные свойства в присутствии меди.

Наиболее эффективные из исследованных продуктов — фенолы древесно-смоляного происхождения («тормозной препарат») *n*-оксидифениламин,

Т а б л и ц а 5

Влияние меди на смолообразование в крекинг-керосине, стабилизированном различными антиокислителями

Антиокислитель	Концентрация антиокислителя, вес. %	Смоли после 4-часового окисления при 100°. мг/100 мл	
		без металла	с медью
Фенолы древесно-смольные березовые . . . . .	0,1	26	187
Фенолы древесно-смольные буковые . . . . .	0,1	21	87
<i>n</i> -Оксидифениламин . . . . .	0,02	26	129
Параоксинеозон . . . . .	0,01	21	210
Ди-трет. бутилкрезол . . . . .	0,2	36	68
Фенолы смолы полукоксования углей (фр. с т. кип. 240—330°) . . . . .	0,1	19*	64*
Фенолы из подсмольной воды полукоксования углей	0,1	19*	32*
Древесно-смольный антиокислитель сорта Б . . . . .	0,1	50	212

\* Окисление в течение 8 часов.

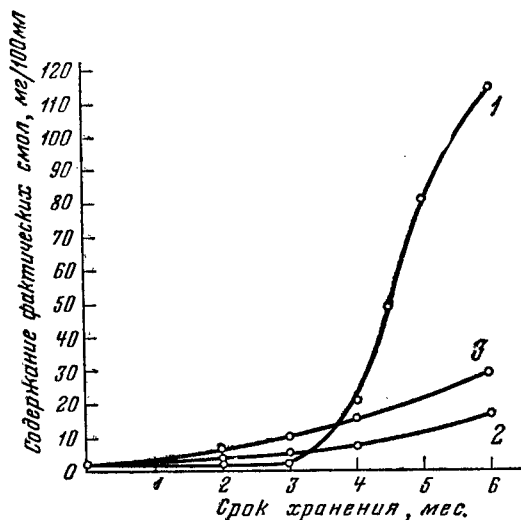


Рис. 2. Влияние концентрации параоксидифениламина на стабильность бензина при хранении

1 — исходный бензин; 2 — бензин с параоксидифениламином в концентрации 0,008%; 3 — бензин с параоксидифениламином в концентрации 0,024%

Современные представления о механизме действия антиокислителя предполагают, что вводить антиокислитель целесообразно лишь в такое

фенолы из смолы и подсмольных вод полукоксования черемховских углей — рекомендованы нами к практическому применению в качестве антиокислителей для товарных топлив.

Скорость окисления топлива в присутствии металла зависит и от концентрации антиокислителя. Можно было предполагать, что чем выше концентрация антиокислителя, тем более длительный срок топливо сможет сопротивляться окисляющему воздействию кислорода. Но опыты показали, что для каждого антиокислителя есть своя оптимальная концентрация. Превышение этой концентрации может быть не только малоэффективно, но иногда и просто вредно, так как эффект антиокислителя при этом может даже снижаться (рис. 2).

топливо, в котором окислительные процессы не получили широкого развития. В противном случае антиокислитель весьма быстро расходуется на реакции с уже образовавшимися первичными продуктами окисления, и эффективность его сильно падает.

Экспериментально установлено, что большинство антиокислителей наиболее полно проявляют свои ингибирующие свойства при введении в свежее, только что выработанное топливо. При введении обычных антиокислителей через несколько дней или даже часов после выработки топлива эффективность его значительно снижается.

Мы предположили, что ускоренный расход антиокислителя при окислении топлива в присутствии металлов может быть компенсирован путем добавления в топлива новых порций антиокислителя. Действительно, если топливо при его выработке стабилизировано антиокислителем, то до тех пор, пока он полностью не израсходуется, окислительные реакции не получат широкого распространения и в топливе не будут накапливаться первичные продукты окисления. Добавление к такому топливу антиокислителя, очевидно, может и дальше предохранять его от окисления, причем вторичное введение антиокислителя должно быть не менее эффективно, чем первоначальная стабилизация.

Опыты в лаборатории и в условиях хранения подтвердили правильность наших предположений и выявили преимущества двукратного введения антиокислителя.

На хранении находился крекинг-бензин с содержанием древесно-смольного антиокислителя 50 и 100 мг на 100 мл бензина. Через месяц хранения из обоих образцов были отобраны пробы для окисления; кроме того, в пробу бензина, содержащего первоначально 50 мг/100 мл антиокислителя, был повторно добавлен древесно-смольный антиокислитель в количестве 50 мг на 100 мл бензина. Еще через месяц хранения снова были отобраны пробы для окисления, и в пробу бензина, содержавшего

Т а б л и ц а 6

*Окисляемость образцов бензина с разным количеством древесно-смольного антиокислителя*

Концентрация антиокислителя, мг/100 мл	Поглощение кислорода, мл при окислении в течение			
	2 час.	4 час.	6 час.	8 час.
Начальные пробы				
50	1,0	3,3	5,5	28,0
100	0,0	0,9	2,5	7,8
Через 1 месяц хранения				
50	3,5	11,0	22,7	35,3
100	2,7	8,1	14,0	28,0
Исходная 50, с последующей добавкой еще 50	1,7	4,9	11,1	19,8
Через два месяца хранения				
50	4,1	13,5	27,6	—
100	3,0	10,4	18,2	—
Исходная 50, с последующей добавкой еще 50	2,1	6,0	13,6	—

первоначально 50 мг/100 мл древесной смолы, повторно введен антиокислитель в количестве 50 мг/100 мл.

Результаты окисления образцов в запаянных ампулах приведены в табл. 6.

Эти результаты показывают, что стабилизированный бензин при хранении в течение определенного срока не теряет «чувствительности» к антиокислителю и вторичное введение антиокислителя увеличивает стабильность бензина. При этом повторно стабилизированный бензин показал лучшую стабильность, чем бензин, в который сразу было добавлено 100 мг антиокислителя (табл. 6, опыты 4 и 5, 7 и 8).

Более высокая стабильность дважды стабилизированного бензина, очевидно, объясняется различной скоростью расхода антиокислителя в

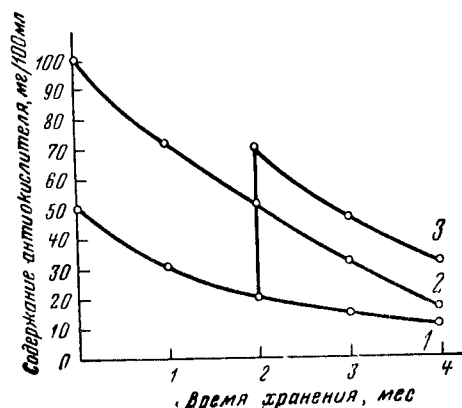


Рис. 3. Зависимость содержания древесно-смоляного антиокислителя от времени хранения

1 — бензин с первоначальным содержанием антиокислителя 50 мг/100 мл; 2 — бензин с первоначальным содержанием антиокислителя 100 мг/100 мл; 3 — бензин с первоначальным содержанием антиокислителя 50 мг/100 мл и с последующим добавлением еще 50 мг/100 мл

зависимости от его первоначальной концентрации. Это предположение проверялось путем наблюдения за расходом антиокислителя при реальном хранении товарного бензина в топливных баках автомобилей. На хранении находились бензины с двумя концентрациями антиокислителя (50 и 100 мг/100 мл). В один из баков с бензином, стабилизированным антиокислителем в количестве 50 мг/100 мл, через 2 месяца хранения был дополнительно введен антиокислитель из расчета 50 мг/100 мл. Кривые расходования антиокислителя приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что расход антиокислителя больше в том бензине, где больше его первоначальная концентрация. После 4 месяцев хранения содержание анти-

окислителя в обоих заложенных образцах практически сравнялось. В повторно стабилизированном бензине создается большая концентрация антиокислителей, которая и обуславливает более высокую стабильность этого бензина.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в стабилизированный бензин до полного израсходования антиокислителя можно добавлять новые порции антиокислителя. При этом введение антиокислителя порциями более эффективно, чем одновременное его введение в суммарном количестве.

Полученные нами в 1950 — 1951 гг. экспериментальные данные хорошо укладываются в схему Н. М. Эмануэля о стадийности процессов окисления и различном действии антиокислителей на отдельных стадиях процесса.

Принцип повторной стабилизации, очевидно, имеет более общий характер и может быть распространен на другие аналогичные процессы. Если скорость расхода антиокислителя пропорциональна его первоначальной концентрации, то следует предположить, что наиболее эффективным было бы непрерывное введение антиокислителя в минимальных дозах, необходимых для предотвращения реакций окисления в каждый данный момент.

Использование принципа непрерывного введения антиокислителя в практике стабилизации углеводородных топлив трудно осуществимо, поэтому для практического применения предложено лишь двукратное добавление антиокислителя, но нет сомнения, что в ряде смежных областей техники, связанных с торможением химических процессов, указанный принцип может найти широкое применение.

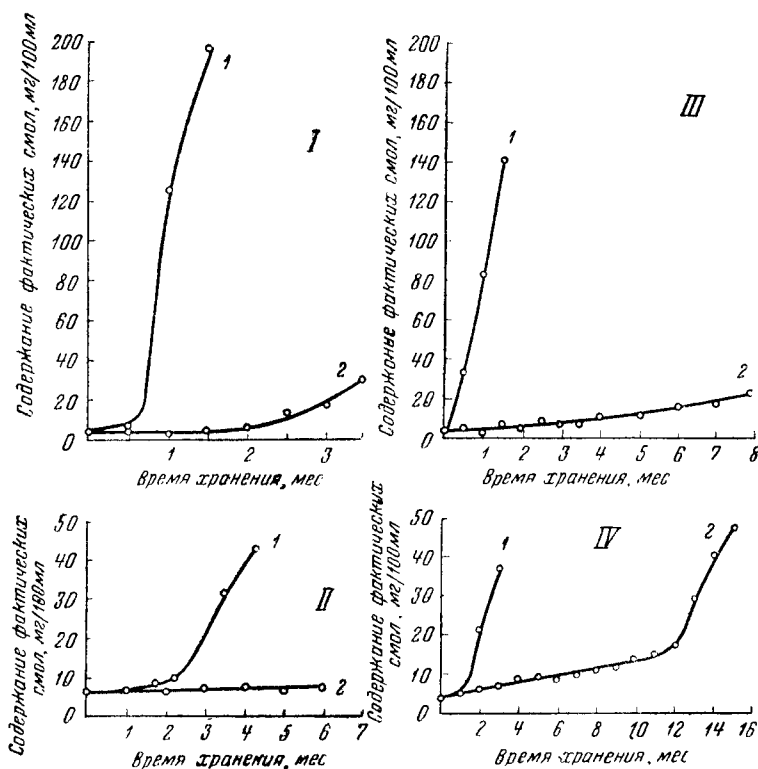


Рис. 4. Результаты опытной проверки эффективности повторной стабилизации при реальном хранении

I — крекинг-бензин Красноводского завода; II — крекинг-бензин Грозненского завода; III — бензин Красноводского завода; IV — крекинг-бензин Саратовского завода; 1 — исходный бензин; 2 — бензин с повторной стабилизацией

Результаты опытной проверки эффективности метода повторной стабилизации топлив в реальных условиях хранения, в разных климатических зонах приведены на рис. 4.

Для защиты топлива от каталитического действия металлов могут быть использованы присадки иного типа, которые получили название дезактиваторов или инактиваторов.

Дезактиваторы металлов с успехом применяются для стабилизации от действия следов металлов таких продуктов, как перекись водорода, некоторые витамины, животные и растительные жиры, растительные соки, резина, некоторые синтетические волокнистые вещества, фотореагенты, душистые и лекарственные вещества и т. д.

Разработка вопросов применения дезактиваторов в качестве присадок для топлив началась в связи с тем, что было замечено весьма быстрое окисление крекинг-бензинов, очищенных солями меди. Следы меди,

остающиеся в топливе после очистки, вызвали сильное смолообразование, ухудшение цвета бензина и т. д.

Для устранения этого явления были предложены различные средства: дополнительная очистка бензина от меди, введение увеличенного количества антиокислителей, а также «деактивация» меди путем применения специальных присадок — «деактиваторов» металлов. Последнее средство оказалось наиболее эффективным. Небольшие количества дезактиватора подавляли каталитическое действие меди, и бензин оставался стабильным долгое время.

В наших исследованиях была поставлена цель проверить возможность и эффективность применения дезактиваторов металлов, как средства стабилизации топлив для подавления каталитического действия тех металлов, с которыми топлива находятся в постоянном контакте при их хранении и применении.

Судя по литературным данным, механизм действия дезактиваторов металла сводится к следующему. При окислении топлив в присутствии металлов имеет место гомогенный катализ и металл, оказывающий каталитическое действие, находится в ионном состоянии. Действие веществ, подавляющих каталитическую активность металла, объясняется тем, что они имеют способность образовывать с ионами металлов комплексные

соединения неионного характера. Металл в таких комплексах не оказывает каталитического действия и поэтому не вызывает ускоренного окисления.

Наибольшее количество веществ, имеющих дезактивирующие свойства, найдено среди соединений из класса шифовых оснований.

Нами синтезирован ряд соединений из этого класса и исследованы их дезактивирующие свойства. Из соединений других классов исследовались некоторые производные оксихинолина (8-оксихинолин, 5, 7-дибром-8-оксихинолин, 5, 7-дихлороксихинолин и диоксидихинолилметан).

Хорошие дезактивирующие свойства проявили салицилидены, полученные из аминафенолов или диаминов с заместителями в орто-положении, а также некоторые производные оксихинолина.

Дальнейшие более детальные исследования проводились с наиболее эффективным дезактиватором из класса шифовых оснований — салицилиденортоаминофенолом.

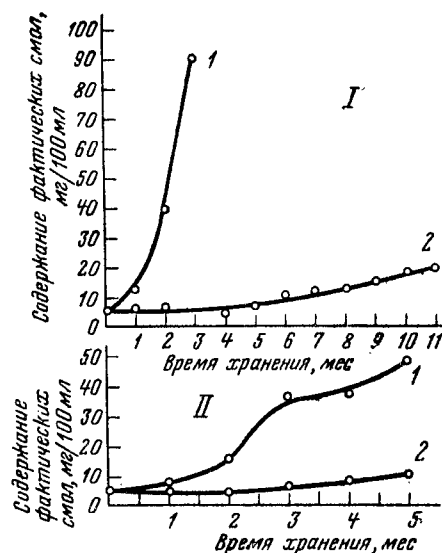


Рис. 5. Влияние дезактиватора металла на стабильность бензинов при хранении

I — бензин Красноводского завода; II — бензин Московского завода 1 — бензин только с антиокислителем; 2 — бензин с антиокислителем и дезактиватором (салицилиденортоаминофенол)

Антиокислительные свойства этого соединения, как и большинства других дезактиваторов, очень невысоки и применением только дезактиватора металла невозможно обеспечить достаточную химическую стабильность топлив. Роль дезактиватора заключается в том, что он предохраняет антиокислитель от каталитического действия металлов, предотвращает его ускоренный расход в присутствии металлов и тем самым значительно увеличивает общую стабильность топлива.

Проведенные исследования показали, что добавлением салицилденортоаминофенола можно предотвратить каталитическое действие меди, латуни, стали, цинка, олова, алюминия и свинца. В присутствии дезактиватора снижается поглощение кислорода, уменьшается скорость образования продуктов окисления, величина индукционного периода восстанавливается почти до исходной без металла.

Положительные результаты лабораторных исследований полностью подтвердились и при проверке действия дезактиватора в условиях реального хранения.

Опытное хранение топлив, стабилизированных совместным введением антиокислителя и дезактиватора, показало, что такой способ стабилизации позволяет значительно увеличить продолжительность хранения топлив в контакте с металлами (рис. 5).

### ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что при окислении топлив в присутствии металлов наблюдается ускоренный расход антиокислителя. Скорость расходования антиокислителя тем больше, чем больше каталитическая активность металла. Степень каталитического действия металлов на стабилизированные топлива зависит от химической природы антиокислителя и его концентрации.

2. Обоснован и экспериментально проверен новый путь повышения химической стабильности топлив — повторное введение антиокислителя по мере его расходования.

3. Намечен новый путь химической стабилизации углеводородных топлив, заключающийся в совместном введении в топливо антиокислительных и дезактивирующих присадок.

---

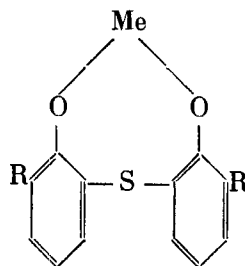
## ПАССИВИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИСАДКАМИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Б. В. Лосиков

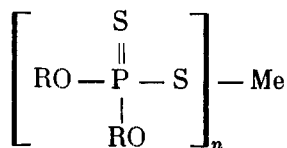
(Научно-исследовательский институт горюче-смазочных материалов)

Широкое использование в моторостроении свинцовых и кадмиевых антифрикционных сплавов, превосходящих оловянистые сплавы по своим механическим свойствам, но значительно уступающих оловянистому баббиту, например в противокоррозионной устойчивости, потребовало введения в нефтяное смазочное (моторное) масло специальных противокоррозионных добавок, так называемых присадок.

По своей химической природе эти присадки могут относиться к соединениям самых различных классов, однако наибольшее распространение получили органические серу- и фосфорсодержащие соединения [1] и в частности такие, как феноляты диалкилфенолсульфида строения



или диалкилдитиофосфаты строения



Природа входящих в состав молекул присадок алкильных радикалов R и металла Me оказывает влияние на растворимость присадки в масле и некоторые другие ее свойства, однако основное и главное качество присадки — ее антикоррозионная эффективность — определяется входящими в состав присадки серой или фосфором или обоими этими элементами одновременно.



Возрастание коррозионной агрессивности масла, так же как и изменение ряда других его эксплуатационных качеств, в процессе работы в системе смазки двигателя или другой машины, связано с окислением масла кислородом воздуха, происходящим в жидкой фазе в объеме масла или в тонком слое, распределенном на металлической поверхности.

Опыт применения масел, содержащих антикоррозионные присадки, показывает, что многие присадки не только эффективно защищают чрезвычайно чувствительные к коррозии медноцинковый, кадмиевосеребряный, кадмиевоникелевый, свинцовощелочной и некоторые другие сплавы, но одновременно в заметной степени тормозят окисление масла. Иллюстрацией могут служить полученные нами и приведенные на рис. 1 и 2 кривые, показывающие влияние присадки бариевого фенолята диалкилфенолсульфида на изменение кислотного числа моторного масла Т и авиационного МЗ в процессе работы в двигателях МС типа 12-278а и 3-71 соответственно [2].

В работе Денисона и Конди [3] так же, как и в исследованиях других зарубежных авторов, автоокислительное действие многих антикоррозионных присадок, представляющих собой органические соединения серы и фосфора, связывается с их способностью тормозить образование перекисей или способствовать их распаду в начальной стадии окисления масла. Эти выводы сделаны на основе опытов окисления белых «перечищенных» масел, полностью лишенных смолистых веществ и большей части ароматических углеводородов [4].

В процессе окисления нормально очищенных масел, содержащих так называемые естественные антиокислители в виде смолистых веществ, ароматических углеводородов и т. п., накапливание перекисей в сколь угодно ощутимых количествах не имеет места. Это, очевидно, объясняется тем, что образующиеся в начальной стадии окисления перекиси быстро реагируют с содержащимися в масле неустойчивыми против окисления соединениями, превращаясь в более сложные и значительно более устойчивые продукты — спирты, кислоты и т. д.

Можно думать поэтому, что в нормально очищенных маслах антикоррозионные присадки упомянутого типа не окажут заметного антиокислительного действия подобно тому, как классические аминифенольные антиокислители оказываются малоэффективными в недостаточно глубоко очищенных маслах [5].

Заметим, что способность ускорять распад перекисей имеют также различные металлы, с которыми масло неизбежно соприкасается в процессе работы, и это также, видимо, является одной из причин того, что в маслах, работавших в системе смазки двигателей, даже при глубокой степени окисления, не удастся обнаружить активный кислород.

По всем этим причинам мы полагаем, что антиокислительный эффект, достигаемый при помощи антикоррозионных присадок в моторных маслах, не следует связывать с их воздействием на перекиси, как первичные продукты окисления масла.

В какой мере присадки, известные своей высокой антикоррозионной эффективностью, способны стабилизировать масло в общепринятом смысле, можно видеть из кривых, приведенных на рис. 3. Эти данные получены нами путем 50-часового окисления 150 мл масла в стекле при 180° с продувкой через масло 3 л/час воздуха.

Можно видеть, что все исследованные присадки не только не уменьшают склонность масел к образованию кислых и нерастворимых в масле

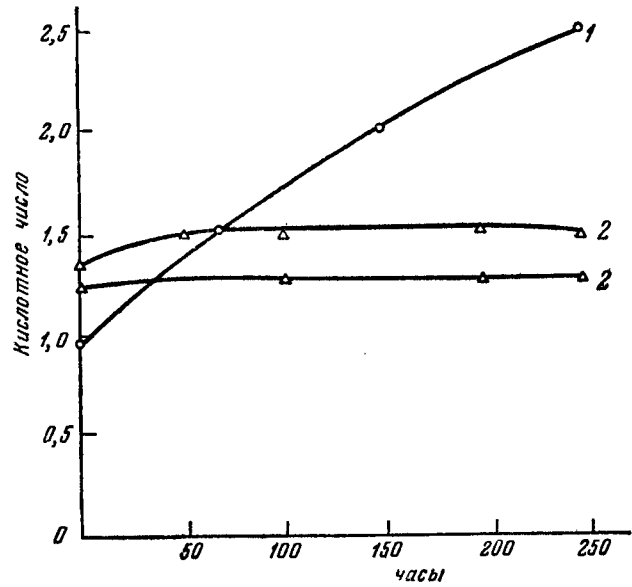


Рис. 1. Изменение кислотного числа масла моторного Т при работе двигателя МС 12-278а

1 — без присадки; 2 — с присадкой бариевого фенолята диалкилфенолсульфида

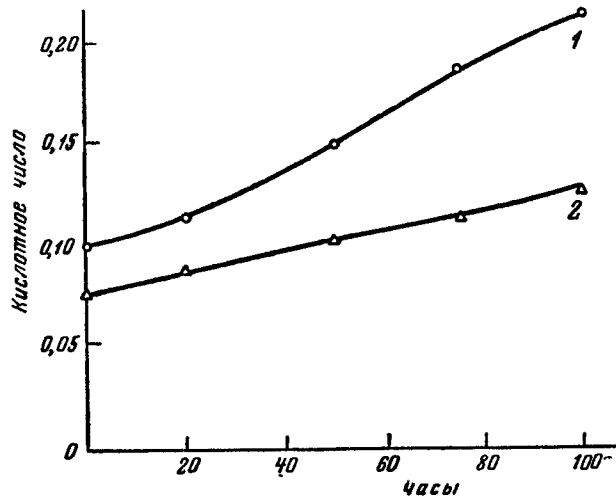


Рис. 2. Изменение кислотного числа масла МЗ при работе двигателя МС 3-71

1 — без присадки; 2 — с присадкой бариевого фенолята диалкилфенолсульфида

продуктов окисления, но, например, способствуют росту кислотности и количеству осадка в масле. Это закономерно, так как в состав большинства присадок входят металлы, способность которых катализировать процесс окисления общеизвестна.

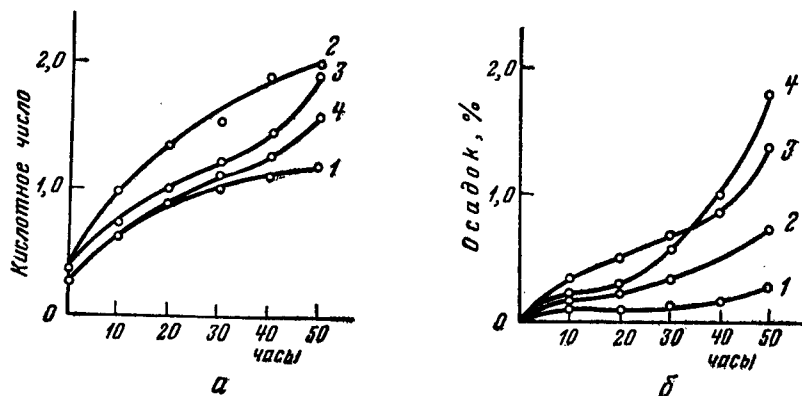


Рис. 3. Изменение кислотного числа (а) и количество осадка (б) в масле при окислении без металлического катализатора

1 — авиационное МЗ без присадки; 2 — то же + 1% присадки диалкилдитиофосфата алюминия; 3 — то же + 3% присадки концентрата РМЕС; 4 — то же + 1,5% присадки бариевого фенолята диалкилфенолсульфида

При окислении масла в тех же условиях, но в присутствии катализатора — медной пластинки (рис. 4) порядок расположения масел по относительной окисляемости оказывается иным, а именно, наибольшее коли-

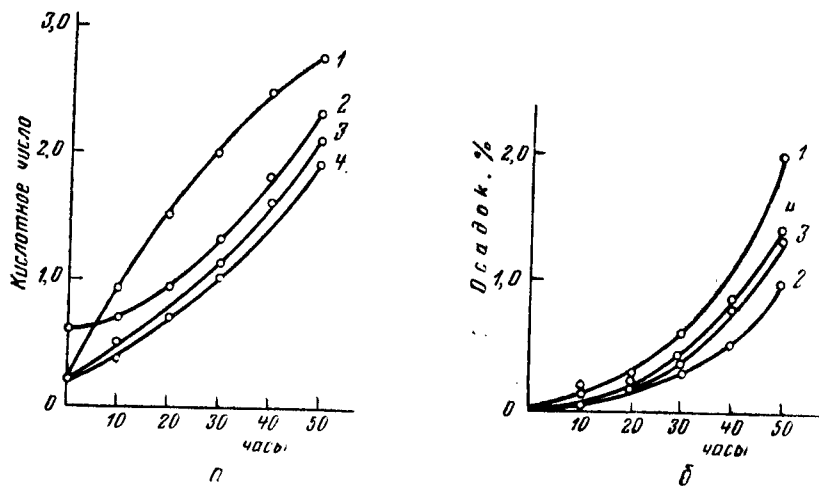


Рис. 4. Изменение кислотного числа (а) и количество осадка (б) в масле при окислении в присутствии металлического катализатора

1 — авиационное МЗ без присадки; 2 — то же + 1% присадки диалкилдитиофосфата алюминия; 3 — то же + 3% присадки концентрата РМЕС; 4 — то же + 1,5% присадки бариевого фенолята диалкилфенолсульфида

чество кислот и осадка дало масло, не содержащее присадок, а масла с присадками показали более высокую устойчивость.

Таким образом, антиокислительное действие присадок рассматриваемого типа проявляется заметно лишь в присутствии металла, катализирующего процесс окисления.

Показательными в этом отношении являются опыты определения термоокислительной стабильности масел с присадками по методу К. К. Папок (ГОСТ 4953-49). Есть основание полагать, что при окислении масел в тонкой пленке на металлической поверхности, каталитическое влияние последней должно быть очень значительно и следует ожидать, что эффективные антикоррозионные присадки окажутся способными повышать термоокислительную стабильность масла в высокой степени. Действительно, большинство присадок рассматриваемого вида (феноляты, диалкилдитиофосфаты) повышают термоокислительную стабильность авиамасел, например, до 60—80 мин. против 20—30 мин. у тех же масел без присадок. В присутствии некоторых присадок масла вообще не образуют пленки, которая бы требовала для своего разрушения усилия, равного 1 кг, как это предусмотрено методом.

Для уяснения механизма влияния антикоррозионных присадок на величину термоокислительной стабильности нами были проведены следующие опыты.

Была определена термоокислительная стабильность масла МК-22 в чистом виде и с присадкой диалкилдитиофосфата алюминия. Результаты приведены во втором столбце таблицы. После этого кольцо и диск прибора были очищены и затем помещены в концентрированный раствор присадки и выдержаны в нем при 140° в течение 12 час. По истечении этого времени диск и кольца были извлечены из раствора присадки, промыты бензолом и просушены в термостате при 150°. На обработанных таким образом кольцах и диске определялась термическая стабильность чистого масла и масла с той же присадкой. Термическая стабильность чистого масла оказалась равной 72 мин., того же масла с присадкой — 68 мин., т. е. практически одинаковой и значительно более высокой (для масла без присадки), чем на диске, приготовленном обычным стандартным методом.

Процедура обработки колец и диска была затем повторена в растворах присадок ЦИАТИМ-330 и трибутилфосфита, известных своей способностью повышать термическую стабильность масел. На этих обработанных диске и кольцах была также определена термическая стабильность масел в чистом виде и с соответствующими присадками (см. таблицу).

Термоокислительная стабильность масел

Масло	Термоокислительная стабильность по ГОСТ 4953-49	Термоокислительная стабильность на кольцах и диске, обработанных присадкой					
		ЦИАТИМ-330		трибутилфосфит		диалкилдитиофосфат алюминия	
		без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой	без присадки	с присадкой
МК-22 . . . . .	34	63	—	52	—	72	—
То же + 3% ЦИАТИМ-330	65	—	68	—	—	—	—
То же + 1% трибутилфосфита . . . . .	55	—	—	—	58	—	—
То же + 1% диалкилдитиофосфата алюминия . . . . .	68	—	—	—	—	—	68

Таким образом, при определении термоокислительной стабильности масла на дисках и с кольцами, ранее обработанными присадками, значения термоокислительной стабильности чистого масла оказываются очень высокими и близкими к стабильности масла с соответствующими присадками, получаемой на приборе обычным способом. Масла с присадками дают на предварительно обработанном диске значения термоокислительной стабильности, равные по значению полученному для масла без присадок.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что повышение термоокислительной стабильности масел присадками рассматриваемого типа является следствием пассивирования металлических поверхностей, катализирующих процесс окисления масла в отсутствие присадок. Только этим можно объяснить, что присадки, резко повышающие стабильность масла при окислении на обычных, неподготовленных, дисках, не оказывают практически никакого влияния на стабильность, определяемую на дисках, предварительно обработанных присадками.

Пассивирование является результатом образования на металле защитной пленки вследствие реакции между присадкой и металлом (железом, свинцом, кадмием и медью). Действующим началом в этой реакции являются содержащиеся в составе присадок сера и фосфор.

Как это было показано автором [2, 6] и позднее подтверждено другими исследователями [7, 8], образующаяся на поверхности металла пленка имеет сложное строение — ближайšie к металлу слои (или слои) химически связаны с металлом, а остальные удерживаются силами физической адсорбции. Такое многослойное строение обеспечивает необходимую непроницаемость пленки и полную изоляцию масла от каталитического действия металла.

Постоянный контакт с металлами масла, работающего в системе смазки двигателя, должен иметь и имеет своим следствием ускорение процесса окисления масла в эксплуатации. Введение в масло антикоррозионных присадок и вызываемое ими пассивирование поверхности должно вести за собой уменьшение скорости окисления масла, что, как мы видели (рис. 1 и 2), действительно имеет место.

## ВЫВОДЫ

1. Антикоррозионные присадки исследуемого типа имеют способность непосредственно тормозить окисление только в белых маслах, где они способствуют разрушению перекисей.

2. В нормально очищенных маслах антикоррозионные присадки не оказывают стабилизирующего действия, напротив — количество растворимых и нерастворимых в масле продуктов окисления в присутствии присадок оказывается больше, чем в масле без присадок.

3. Стабилизирующее действие антикоррозионных присадок при одновременном наличии катализирующих процесс окисления металлических поверхностей может рассматриваться как следствие пассивирования последних защитными пленками, образующимися в результате взаимодействия присадки с металлом. Этим объясняется наблюдаемая стабилизация масел антикоррозионными присадками в условиях их применения в двигателях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pritzker. Nat. Petr. News, 37, 793, 871, 1001 (1945).
  2. Б. В. Лосиков. Нефт. хоз-во, № 5, 61 (1954).
  3. F. Denison Ind. Eng. Chem., 36, 477 (1944).
  4. Б. В. Лосиков, Н. Г. Пучков, Б. А. Энглин. Основы применения нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1955, стр. 438.
  5. Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1955, стр. 247.
  6. Б. В. Лосиков, О. П. Макашева, Л. А. Александрова. Нефт. хоз-во, № 4, 65 (1954).
  7. Ю. С. Заславский, С. Э. Крейн, Р. Н. Шнеерова. ЖФХ, 29, 1815 (1955).
  8. Ю. С. Заславский, С. Э. Крейн, Р. Н. Шнеерова, Г. И. Шор. Химия и технология топлива, № 4, 37 (1956).
-

---

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ МАСЛА В ОБЪЕМЕ И В ТОНКОМ СЛОЕ

*И. П. Борисов, М. С. Эвентова и Е. Г. Семенидо*

*(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)*

В процессе работы в двигателях внутреннего сгорания смазочные масла значительно изменяются. В картере масло подвергается окислению кислородом воздуха в объеме при сравнительно невысоких температурах; в зоне же поршневых колец цилиндра-поршневой группы протекают более глубокие термоокислительные процессы. В этой зоне толщина слоя масла не превышает 10—15  $\mu$ , температура же достигает 250°.

Такие условия, как было показано Е. Г. Семенидо и Б. Б. Кроль [1], способствуют образованию соединений с большим содержанием углерода, преимущественно карбенов и карбонидов, отлагающихся в канавках в виде пленок. Последние при движении поршней истираются поршневыми кольцами и уносятся циркулирующим маслом.

Процессы окисления масла в объеме, и особенно в тонком слое, до сих пор недостаточно изучены.

Важное значение имеет выяснение вопроса о возможности крекинга масла в зоне поршневых колец. Если действительно в этих условиях масло подвергается крекингу, то при подборе масла для эксплуатационных целей необходимо будет учитывать его стабильность не только к окислению, но и к термоокислительным процессам.

По вопросу о возможности крекирования масла при его работе в двигателе нет единого мнения: приведенные в литературе данные явно свидетельствуют о существовании двух противоположных точек зрения.

С. Э. Крейн и Р. А. Липштейн [2] при окислении масла МК в слое толщиной около 400  $\mu$  при 250° обнаружили, что в продуктах окисления содержится значительное количество асфальтенов, смол и оксикислот, наряду с весьма небольшим количеством карбенов и карбонидов (4,3%). Нагревание масла при той же температуре в атмосфере азота не привело к образованию продуктов уплотнения. Отсюда авторы делают вывод об отсутствии процесса крекинга при окислении масла в тонком слое при данной температуре.

К сожалению, авторы не приводят анализа образующихся газообразных продуктов окисления.

Следует указать, что такие же результаты получены и нами при окислении масла кислородом воздуха при 250°, но окисление в этом случае производилось в объеме в условиях барботажа; при этом уплотнение также останавливается на стадии образования преимущественно смол

и асфальтенов; при нагревании масла при 250° в атмосфере азота также не наблюдается образования продуктов глубокого уплотнения.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что окисление масла в слое толщиной порядка 400  $\mu$  и выше отличается от окисления, протекающего в зоне колец, и оно скорее сходно с окислением в объеме в условиях барботажа.

Нами при окислении масла при барботаже воздуха было обнаружено небольшое количество метановых углеводородов, образование которых может быть вызвано только крекингом, в данном случае протекающим в небольшой мере.

Толщина слоя играет значительную роль в условиях окисления. К. К. Папок и Б. С. Зусева [3] нашли, что чем меньше толщина слоя масла, тем при более низкой температуре начинается лакообразование: в слое масла толщиной 100  $\mu$  лак образуется при 260°, в то время как при толщине слоя 10  $\mu$  образование пленки наблюдается уже при 200—220°.

По данным Г. И. Фукса и Н. Е. Гальцовой [4], с уменьшением толщины слоя усиливается окисление масла. Такое наблюдение может быть объяснено выводами из опытов Даймонта с сотрудниками [5], которые нашли, что окисление идет в поверхностных слоях не глубже 450  $\mu$ , куда еще вследствие диффузии может проникнуть кислород воздуха.

Исследование характера изменений при окислении масла в тонком слое порядка 30  $\mu$  при 200—220° привело Е. Г. Семенидо [6] к выводу, что в очень тонких слоях под влиянием температуры около 250° и кислорода воздуха масло подвергается глубокому термическому и окислительному распаду, т. е. имеет место глубокий окислительный крекинг, в результате которого образуются коксообразные вещества.

Такие же углеродистые вещества образуются по данным С. Н. Обрядчикова [7] и на крекинг-установках, когда основная масса сырья еще слабо разлагается, а пограничный слой сырья, находящийся в условиях высокой температуры в верхнем ряду радиантных труб, крекируется до кокса.

Возможность крекинга масла признает и Франк [8]. Он полагает, что при окислении масла существует критическая температура осадкообразования, при которой окисление не только резко ускоряется, но и изменяет свое направление и сопровождается термическим разложением с образованием газообразных продуктов окисления.

Для выяснения вопроса, подвергается ли масло крекингу при 250° в тонком слое порядка 10—15  $\mu$ , нами было использовано масло МК-22 Сураханской отборной нефти.

$n_D^{20}$ 1,4973	Аналиновая точка	118,5°
$d_4^{20}$ 0,9000	Температура замерзания	-14°
$M$ 553 (криоскопия в нафталине)	Иодное число	2,6
	Непредельных	5,7
Кислотное число 0,0132		
Состав масла по данным адсорбционного анализа, %		
Углеродная часть 96,4		{ Ароматика 12,3 Нафты 86,6 Потери 1,1
Неуглеродная часть 3,4		
Потери 0,2		



Полученные данные анализа продуктов окисления дают положительный ответ на поставленный вопрос.

Судя по образовавшимся продуктам окисления, в указанных условиях масло подвергается термоокислительному крекингу. Об этом свидетельствует наличие газообразных метановых углеводородов и значительных количеств продуктов глубокого уплотнения — преимущественно карбенов и карбоидов как при окислении кислородом воздуха, так и при нагревании масла в атмосфере азота при той же температуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Окисление в объеме

Окисление производилось в приборе МГУ при  $250^\circ$  в течение 1 часа при барботаже воздуха со скоростью 6—7 л/час. Циркуляция воздуха осуществлялась насосом Патрикеева.

Газообразные продукты анализировались на приборе ВТИ. Обнаружено (объемн. %):  $CO_2$  — 0,7;  $H_2$  — 0,2; метановых углеводородов — 6,7. Емкость прибора 4 л. Опыт был повторен 7 раз. На окисление 66,7 г масла было израсходовано 847,4 мл  $O_2$  (норм. усл.), что составляет 1,2 г кислорода.

Жидкая часть продуктов окисления подвергалась систематическому анализу путем последовательного отделения составляющих ее компонентов.

Для разделения на углеводородную и неуглеводородную части масло растворялось в четырехкратном объеме изооктана, и к полученному раствору добавлялись 20—40 вес. % мелкорастертого силикагеля марки АСК и 1—2% активированного угля; смесь механически взбалтывалась в закрытой склянке в течение 2—3 час., причем вся неуглеводородная и некоторое количество углеводородной части осаждалась на силикагеле. Экстракцией изооктаном в аппарате Сокслета захваченные углеводороды отделялись и присоединялись к основному углеводородному раствору.

Полнота разделения контролировалась следующим образом: для углеводородов определялись кислотное и эфирное числа (нулевые значения), производились обычные качественные реакции на карбонильную группу (отрицательные) и при освещении ультрафиолетовым светом устанавливалась полнота отделения смол и асфальтенов.

Для неуглеводородной части полнота отделения углеводородов устанавливалась по полному отсутствию голубоватого оттенка, характерного для углеводородов при освещении ультрафиолетовым светом.

Из неуглеводородной части продуктов окисления эфиром извлекались смолы, кислоты, фенолы и карбонильные и эфирные соединения.

Кислоты экстрагировались из эфирного раствора 5%-ным раствором соды, фенолы — 10%-ным раствором щелочи, карбонильные соединения устанавливались методом оксимирования и отделялись семикарбазидом, эфиры — по эфирному числу; остаток представлял собою смолы.

Другие продукты уплотнения (асфальтены, карбены, карбоиды) определялись в отдельной пробе осаждением после разбавления 40-кратным объемом изопентана при стоянии. Выделившийся осадок анализировался.

Для углеводородной части после отделения растворителя определялось иодное число (по Галле и Бом с применением в качестве раствори-

теля смеси ацетона и эфира), содержание непредельных и содержание парафинов (вымораживанием по Гольде); для адсорбционного анализа был использован силикагель марки АСК, просеянный через сито в 200 меш и высушенный до постоянного веса. Выполнение анализа производилось, как описано в одной из предыдущих работ [9].

Таблица 1  
Анализ масла МК-22 отборной Сураханской нефти \*

Масло	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Мол. вес	Иодное число	Газы		Неуглеводородная часть						Углев-водная часть	Потери
					CO <sub>2</sub>	CO	метановые уг-леводороды	вода	кислые про-дукты	смолы	асфальтены	карбены и карбоиды		
Свежее . . . . .	1,4973	0,9000	553	2,6	0	0	0	0	0,1	3,1	0,1	0	96,4	0,3
Окисленное в объ-еме при 250°	1,4952	0,8994	569	4,3	0,3	Следы	0,7	0,1	0,4	6,9	0,4	0,1	88,0	3,1
Нагретое в объ-еме при 250° в азоте . . . . .	1,4974	0,9015	561	4,3	0	0	0	0	0,1	3,1	0,1	0	96,4	0,3
Окисление при 250° в тонком слое . . . . .	1,4960	0,8992	483	4,7	21,1	0,3	5,4	2,5	11,1	5,9	0,7	20,2	26,1	6,7
Нагретое при 250° в тонком слое в азоте . . . . .	1,4911	0,8948	453	—	0	0,1	13,1	0	0	8,6	2,8	0	70,4	5,0

\* За 100% принята сумма весов взятого для окисления масла (10,0692 г) и израсходованного кислорода (3,2370 г).

Как видно из табл. 1, при окислении масла в объеме в условиях барботажа увеличивается количество смол и асфальтенов; в очень небольшой мере наблюдается и появление карбенов и карбоидов. Присутствие в газах метановых углеводородов свидетельствует о крекинге, протекающем в небольшой степени. Термоокислительным изменениям подвергаются ароматические и нафтенные углеводороды. Изменений масла при нагревании в объеме азота не обнаружено.

Сопоставляя данные табл. 1, можно прийти к выводу, что если нагревание масла в объеме в атмосфере азота при 250° не вызывает заметных изменений, то действие кислорода в тех же условиях уже сопровождается термоокислительным крекингом, хотя и в небольшой мере, о чем свидетельствуют образовавшиеся наряду с кислыми продуктами окисления газообразные метановые углеводороды и продукты уплотнения — смолы и асфальтены.

#### Окисление масла в тонком слое (10—15 мл) кислородом воздуха при 250°

Окисление производилось в герметически закрывающемся электрическом сушильном шкафу, снабженном двумя трубками для ввода воздуха и вывода газообразных и летучих продуктов окисления. Масло взвешивалось на аналитических весах в чашках Петри и при помощи

стеклянной пластинки равномерно распределялось по всей поверхности чашки (0,1 г на 75 см<sup>2</sup>). При окислении 10,0692 г масла израсходовано 3,25 г кислорода. Сухой воздух вводился в печь и циркулировал в ней во время опыта при помощи насоса Патрикеева со скоростью 6—7 л/час. Летучие продукты окисления проходили через конденсатор, помещенный в сосуд Дьюара, затем через две V-образные трубки (первая со щелочью для поглощения кислых продуктов  $CO_2$  и  $H_2O$ , вторая с активированным углем для поглощения нейтральных продуктов реакции). Освобожденный от летучих продуктов окисления воздух, пройдя через склянку с серной кислотой для осушки, поступал снова в электропечь.

Газообразные продукты реакции анализировались на приборе ВТИ.

Жидкие продукты окисления анализировались, как указано при исследовании продуктов окисления масла, в объеме. Твердые продукты окисления, оставшиеся на чашке в виде лакообразной пленки (см. табл. 2), подвергались последовательной экстракции в аппарате Сокслета растворителями: масло и смолы отделялись петролейным эфиром, кислоты — этиловым спиртом, асфальтены — бензолом; остаток представлял собою карбены и карбоиды.

Таблица 2

## Анализ лакообразной пленки \*

Выход пленки на взятое масло + израсходованный кислород, %	Масло и смолы	Кислоты	Асфальтены	Карбены и карбоиды
37,4	19,6	8,7	2,3	69,4

\* За 100% принят вес пленки.

В том же приборе определялась термоустойчивость масла нагреванием его при 250° в атмосфере азота, который перед опытом освобождался от примеси кислорода (0,8%) многократным проведением через две склянки с пирогаллолом. Вытеснение воздуха из прибора азотом считалось законченным тогда, когда в выходящем газе не оставалось более кислорода (прибор ВТИ).

Следует отметить, что при нагревании масла в тонком слое при 250° в атмосфере азота образуется значительное количество газообразных метановых углеводородов и продуктов уплотнения типа асфальтенов и смол (табл. 1).

Таким образом, при одновременном действии температуры и кислорода воздуха в тонком слое масло подвергается глубоким изменениям. В этом случае наблюдается ясно выраженный окислительный крекинг значительной части масла. Главную часть газообразных продуктов составляют метановые углеводороды и углекислый газ, образующийся как конечный продукт окисления. В жидких продуктах содержится довольно большое количество нафтеновых кислот и оксикислот. Из кислых продуктов окисления были также выделены двухосновные кислоты — янтарная и адипиновая. Последние, как установлено нами при окислении индивидуальных нефтяных углеводородов, образуются при окислении нафтеновых углеводородов путем раскрытия циклов [10].

Твердые продукты окисления в основном представляют собой карбены и карбоиды, как результаты глубокого уплотнения продуктов окисления.

## ВЫВОДЫ

1. При действии на масло МК-22 Сураханской отборной нефти в тонком слое порядка 10—15 *мк* (температура 250°) кислорода воздуха наблюдается процесс глубокого термоокислительного крекинга с образованием метановых газообразных углеводородов и продуктов уплотнения в основном карбенов и карбонидов.

2. При окислении того же масла в объеме в приборе МГУ термоокислительный крекинг идет в незначительной степени и уплотнение заканчивается на стадии образования асфальтенов и смол.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Семенидо, Б. Б. Кроль. Научно-техн. бюллетень ЦИАТИМ, 4, 43 (1940).
2. С. Е. Крейн, Р. А. Липштейн. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1955, стр. 179.
3. К. К. Папок, Б. С. Зусева. Цит.: Моторные топлива, масла и жидкости. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953, стр. 158.
4. Г. И. Фукс, Н. Е. Гальцова. Цит.: Н. И. Черножуков, С. Е. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М., Гостоптехиздат, 1955, стр. 54.
5. H. D i o m o n d, H. K e n e d i, R. L a r s e n. Ind. Eng. Chem., 44, 1834 (1952).
6. Е. Г. Семенидо. Труды второй Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. т. II. М., Изд-во АН СССР, 1948; Е. Г. Семенидо. Нефт. хоз-во, 6, 54 (1952).
7. С. Н. Обрядчиков. Технология нефтей, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 29.
8. F r a n k. Erdölkund. Teer 6, 215 (1927).
9. М. С. Эвентова, П. П. Борисов. Уч. зап. МГУ, 151, 93 (1951).
10. М. С. Эвентова, Д. П. Мейланова. Вестник МГУ, 10, 92, (1955); М. С. Эвентова, П. П. Борисов, Л. В. Осипова. Вестник МГУ, 6, 92 (1954).

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие . . . . .	3
<i>И. М. Эмануэль</i> . Проблема управления цепными реакциями окисления углеводов в жидкой фазе . . . . .	9
<i>З. К. Майзус</i> . Роль перекисей в процессах жидкофазного окисления углеводов . . . . .	35
<i>Д. Г. Кнорре</i> . Некоторые элементарные стадии жидкофазного окисления углеводов . . . . .	46
<i>Е. Т. Денисов</i> . О влиянии продуктов медленно развивающейся цепной реакции на длину неразветвленной цепи . . . . .	55
<i>Е. Т. Денисов</i> . Особенности действия ингибиторов на цепные вырожденно-разветвленные реакции . . . . .	66
<i>К. И. Иванов и Е. Д. Вилянская</i> . О действии замедлителей на кинетику автоокисления углеводов . . . . .	77
<i>С. Р. Рафиков и Б. В. Суворов</i> . К вопросу о механизме действия ингибиторов окисления молекулярным кислородом . . . . .	94
<i>И. В. Березин, Л. Г. Березкина и Т. А. Носова</i> . Изучение промежуточных реакций жирных кислот и эфиров при жидкофазном окислении парафина с применением метода меченых атомов . . . . .	101
<i>В. Я. Шляпникох и И. М. Эмануэль</i> . Механизм оптической сенсibilизации жидкофазного окисления 2,7-диметилгектана молекулярным кислородом . . . . .	113
<i>Е. И. Тинякова, Б. А. Долгополов, В. П. Рейх</i> . Окислительно-восстановительные системы для инициирования окислительных процессов в углеводородных средах и механизм действия . . . . .	117
<i>Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус и И. М. Эмануэль</i> . Жидкофазное окисление н. бутана при температурах и давлениях, близких к критическим . . . . .	125
<i>Е. Т. Денисов</i> . Кинетика окисления циклогексана, катализированного стеаратом кобальта . . . . .	156
<i>Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чуцкина и И. М. Эмануэль</i> . О двойственной функции стеаратов металлов в реакции окисления углеводов . . . . .	145
<i>З. К. Майзус, Л. Г. Привалова и И. М. Эмануэль</i> . Изменение механизма окисления н. декана в ходе реакции . . . . .	152
<i>А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова и Г. П. Андреева</i> . К вопросу о механизме жидкофазного окисления парафиновых углеводов . . . . .	159
<i>Б. К. Зейналов и В. С. Лейках</i> . О кинетике и химизме окисления н. гексадекана <u>П. Г. Сергеев</u> и <i>Л. А. Иванова</i> . Окисление гексенов . . . . .	182
<i>А. И. Камнева и Е. С. Панфилова</i> . О механизме автоокисления циклогексена <i>В. В. Федорова</i> . Жидкофазное окисление некоторых жирно-ароматических углеводов . . . . .	188
<u>П. Г. Сергеев</u> , <i>В. В. Кирьян и Б. И. Голованенко</i> . Кинетика термического разложения некоторых жирно-ароматических гидроперекисей . . . . .	197
<i>Р. В. Кучер, А. И. Юрженко и М. А. Ковбуг</i> . Исследование окисления третичных углеводов в эмульсиях молекулярным кислородом . . . . .	207
<i>М. С. Эвентова</i> . Окисление кислородом углеводов ароматического ряда <i>Т. И. Юрженко, К. С. Григорьева, Н. В. Арефьев и М. Р. Виленская</i> . Синтез алкилированных гидроперекисей ряда 1,1-дифенилэтана с применением хроматографического метода их выделения . . . . .	212
	220
	227

<i>Н. И. Мицкевич и Т. Н. Сороко.</i> Сопряженное декарбоксилирование при автоокислении смоляных кислот . . . . .	238
<i>В. В. Сараева.</i> Кинетика взаимодействия органических перекисей с ионом иода	245
<i>Л. К. Обухова.</i> Количественные методы определения жирных кислот нормального строения . . . . .	249
<i>П. А. Мошкин.</i> Окисление твердых углеводов для получения синтетических жирных кислот . . . . .	255
<i>И. К. Маньковская, Г. И. Москвина и В. П. Кудряшова.</i> Окисление высокомолекулярных углеводов до жирных кислот . . . . .	268
<i>Б. Н. Тютюнников и А. А. Перченко.</i> К вопросу о роли смеси окислов марганца как ускорителя окисления парафина кислородом воздуха . . . . .	275
<i>В. С. Варламов и А. И. Ильина.</i> Влияние температуры и катализатора на процесс жидкофазного окисления парафина до одноатомных жирных кислот	282
<i>Г. С. Петров</i> и <i>А. П. Григорьев.</i> Получение различного типа кислот из солярового дистиллята . . . . .	293
<i>Я. Б. Чертков и В. Н. Зрелов.</i> Окисление углеводородных топлив в условиях хранения . . . . .	299
<i>А. А. Гуреев и З. А. Саблина.</i> К вопросу о роли металлов при окислении углеводородных топлив в жидкой фазе . . . . .	309
<i>В. В. Лосиков.</i> Пассивирование металлических катализаторов присадками в процессе окисления нефтяных моторных масел. . . . .	320
<i>П. П. Борисов, М. С. Эвентова и Е. Г. Семенидо.</i> Влияние температуры и кислорода на процесс окисления масла в объеме и в тонком слое. . . . .	327

## Окисление углеводов в жидкой фазе

*Утверждено к печати  
Институтом химической физики  
Академии наук СССР*

Редактор издательства *К. М. Дюмаев*  
Технический редактор *И. Ф. Кузьмин*

РИСО АН СССР № 16-17В. Сдано в набор 19/V 1959 г.  
Подписано в печать 27/VIII 1959 г. Формат 70×108<sup>3/4</sup>. Печ. л. 21  
Усл. печ. л. 28,77. Уч.-изд. л. 25,4. Тираж 2200 Т-09182.  
Изд. № 3559. Тип. зак. 1761.

*Цена 19 руб. 30 коп.*

Издательство Академии наук СССР  
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21

---

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., 10

# ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

Имеются в продаже:

**Внутрикотловые физико-химические процессы, водоподготовка и водные режимы котлов на электростанциях высоких и сверхвысоких параметров** Сборник статей. 1957. 594 стр. 30 р. 25 к.

**Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н. и др. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха.** 1957. 60 стр. с илл. 2 р.

**Желепов Б. С. и Зырянова Л. Н. Влияние электрического поля атома на бета-распад.** 1956. 312 стр. 28 р.

**Жуков И. И. Избранные труды.** 1952. 484 стр. с илл. 27 р. 80 к.

Работы чл.-корр. Акад. наук СССР И. И. Жукова посвящены взаимодействию газов с металлами; электрохимии растворов и методам определения концентрации водородных ионов; образованию и устойчивости коллоидных систем; электрокинетическим явлениям; высокомолекулярным соединениям и др. вопросам.

**Изотопы и излучения в химии.** (Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 4—12 апреля 1957 г.). 1958. 380 стр. 21 р.

**Коррозия бетона и меры борьбы с ней.** (Труды конференции 1953 г.). 1954. 256 стр. с илл. 15 р. 50 к.

**Лазарев П. П. Сочинения.** Том II. Работы по биофизике, физике и физической химии. 1950. 640 стр. 28 р.

**Новые методы физико-химических исследований.** 2 (Труды Института физической химии. Вып. 6). 1957. 202 стр. 11 р. 65 к.

**Наушкин Я. М. Химический состав и свойства реактивных топлив.** 1958. 376 стр. 19 р. 30 к.

**Получение изотопов, мощные гамма-установки, радиометрия и дозиметрия.** (Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 4—12 апреля 1957 г.). 1958. 294 стр. 17 р. 35 к.

**Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ.** (Труды Всесоюзной конференции по катализу). 1949. 443 стр. 25 р. 60 к.

**Теория и практика электролитического хромирования.** Сборник статей. 1957. 231 стр. 7 р. 45 к.

**Исследования по коррозии металлов. 2. Новые методы и приборы для коррозионных испытаний.** Труды Института физической химии. Вып. III). 1951. 87 стр. 3 р. 60 к.

**Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А. и др. Изотопный анализ воды.** Изд. 2-е. 1957. 235 стр. 14 р.

**Щепочкина Н. И. Физико-химические исследования титанатов бария и железа.** (Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Вып. 11). 1958. 61 стр. 4 р. 50 к.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»

Для получения книг почтой

заказы направлять в контору «Академкнига»

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10

Отдел «Книга — почтой»

или в ближайший магазин «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6 (магазин № 1); Москва, 1-й Академический проезд, 55/5 (магазин № 2); Ленинград, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Беллинского, 71-в; Киев, ул. Левина, 42; Харьков, Горяиновский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Баку, ул. Джапаридзе, 13.