

Ф. И. НОВАК, член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ,  
В. В. КАМЗОЛКИН, Ю. А. ТАЛЫЗЕНКОВ

ОКИСЛЕНИЕ *n*-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В ПРИСУТСТВИИ БОРНОГО АНГИДРИДА

При окислении *n*-парафиновых углеводородов в жидкой фазе борный ангидрид может применяться в качестве добавки для увеличения выхода спиртов. В этом случае спирты накапливаются в зоне реакции в виде соответствующих эфиров борной кислоты, значительно более устойчивых к дальнейшему окислению, чем свободные спирты. Однако введение добавок борного ангидрида оказывает влияние на кинетику окисления, ощути-мо снижая скорость реакции.

Ранее полученные данные (1) позволяют предполагать, что борный ангидрид взаимодействует с гидроперекисями, образуя в конечном итоге эфиры борной кислоты. Появление этой реакции в системе приводит к снижению концентрации гидроперекисей, ответственных за вырожденное разветвление цепей, и, как следствие этого, к снижению скорости окисления.

Таким образом, добавки борного ангидрида обуславливают появление нового пути превращения гидроперекисей, который становится конкурирующим с реакцией термического превращения последних. Состав продуктов окисления в данном случае будет определяться соотношением скоростей указанных выше реакций, иными словами, скорость поглощения кислорода может служить косвенным критерием соотношения скоростей реакций термического превращения гидроперекисей и реакции взаимодействия последних с борным ангидридом.

В настоящей статье приводятся результаты изучения этого вопроса на примере окисления *n*-парафиновых углеводородов с добавками борного ангидрида. Окисление углеводородов проводилось в реакторе из молибденового стекла, в закрытой системе с циркулирующей газа-окислителя. Для опытов использовалась фракция очищенных *n*-парафиновых углеводородов (синтин) с температурой кипения 280—320° (средняя молекулярная масса 230), кислород и плавящийся борный ангидрид (фракция < 0,1 мм).

В реактор загружалось 3 мл (2,3 г) углеводородов; специальными опытами было установлено, что окисление протекает в кинетической области;

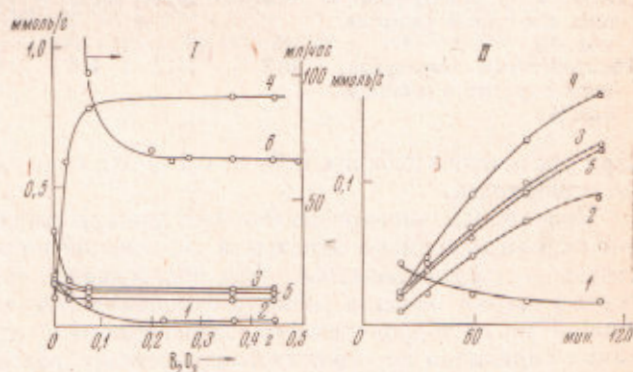


Рис. 1. Состав продуктов окисления в зависимости от количества добавки  $B_2O_3$  (I) и кинетические кривые накопления продуктов окисления при 160° с добавкой 0,1 г  $B_2O_3$  (II). 1 — гидроперекиси, 2 — кислоты, 3 — кетоны, 4 — спирты (I) и спирты  $\times 2 \cdot 10^{-1}$  (II), 5 — сложные эфиры, 6 — максимальная скорость реакции

степень превращения углеводов рассчитывалась по сумме определяемых кислородсодержащих соединений и контролировалась по количеству поглощенного кислорода. Анализ продуктов реакции выполнялся по известным методикам: спирты <sup>(2)</sup> и кетоны <sup>(3)</sup> определялись спектрофотометрическим методом, гидроперекиси — иодометрическим <sup>(4)</sup>, эфиры и кислоты — общепринятым алкалометрическим методом.

На рис. 1 приведены данные по влиянию добавок борного ангидрида на скорость окисления и состав образующихся продуктов реакции. Опыты проводились при 160° и степени превращения углеводов 30% (80 мл O<sub>2</sub>). Из этих данных видно, что с увеличением количества добавки V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит изменение скорости реакции и состава продуктов окисления. Видно также, что характер рассматриваемой зависимости не сохраняется постоянным при разных добавках V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: значительные изменения в скорости реакции и составе продуктов при небольших добавках V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сменяются областью, в которой увеличение добавки V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметно не сказывается ни на скорости реакции, ни на составе продуктов окисления. В опытах при 160° такое состояние наступает при добавках V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве ≥ 0,1 г. Ниже приводим состав продуктов окисления, полученных с добавкой 0,1 г V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и распределения в них кислорода, поглощенного в реакции:

	Гидроперекиси	Спирты	Кетоны	Сложные эфиры	Кислоты	H <sub>2</sub> O	Σ
Состав кислородсодержащих продуктов реакции, мол. %	0,4	70,0	10,9	11,0	7,7	—	100,0
Распределение кислорода, поглощенного в реакции, мол. %	0,3	26,2	4,0	8,3	5,7	55,3	99,8

При увеличении добавки V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0,1 до 0,5 г состав продуктов практически не изменяется.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с принятой схемой механизма окисления, по которой ингибитор (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) взаимодействует с гидроперекисями без образования свободных радикалов <sup>(1)</sup>. В этом случае скорость реакции окисления снижается за счет уменьшения концентрации гидроперекисей, приводящего к снижению скорости образования радикалов по реакции вырожденного разветвления цепей ROOH → RO + OH.

Согласно такому механизму реакции <sup>(2)</sup>, при достаточно большой концентрации ингибитора и незначительном расходовании его в реакции, концентрация гидроперекисей и скорость окисления стремятся к некоторому пределу, что в безразмерных переменных можно записать

$$P \rightarrow P_{\max} = 1 / (A + \alpha)^2 \text{ и } W \rightarrow W_{\max} = 2\sqrt{P_{\max}} = 2 / (A + \alpha),$$

где  $P = [\text{ROOH}]/[\text{RH}]$ ;  $\alpha = K_7 [\text{InH}]/K_2 \left(\frac{K_3}{K_6} [\text{RH}]\right)^{1/2}$ ;

$$A = K/K_2 \left(\frac{K_3}{K_6} [\text{RH}]\right)^{1/2} = \text{const},$$

$K$  — сумма констант радикального и молекулярного распада гидроперекисей.

Полученная на опыте зависимость скорости окисления и концентрации гидроперекисей от количества добавленного борного ангидрида хорошо согласуется с этим выражением.

Скорость реакции окисления является критерием соотношения скоростей превращения гидроперекисей по различным направлениям и, следовательно, критерием состава продуктов реакции. При изменении количества добавки V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области, когда скорость окисления практически сохраняется постоянной, должен оставаться постоянным и состав продуктов реакции.

Это обстоятельство обусловлено предельным характером зависимости скорости окисления ( $W_{\max}$ ) и концентрации гидроперекисей ( $P_{\max}$ ) от концентрации ингибитора ( $\alpha$ ).

Предельный характер указанной зависимости приводит к выводу, что для каждого выбранного условия проведения реакции существует предельное состояние, когда увеличение добавки  $B_2O_3$  уже не может изменить скорость окисления и состав образующихся продуктов. Так например, для окисления *n*-парафинов при  $160^\circ$  и степени превращения углеводородов 30% влияние борного ангидрида на состав продуктов реакции прекращается по существу при добавках его в количестве 0,1 г на 2,3 г углеводородов.

Полученные экспериментальные данные показывают, что поиск оптимальных условий окисления углеводородов в присутствии борного ангидрида и, по-видимому, других борсодержащих соединений следует вести с учетом найденных выше закономерностей.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 V 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. И. Новак, В. В. Камзолкин и др., Нефтехимия, 7, № 2, 248 (1967).  
<sup>2</sup> В. Д. Капкин, М. А. Ратомская и др., ЖАХ, 20, № 3, 364 (1965). <sup>3</sup> G. R. Larrin, L. S. Clark, Anal. Chem., 23, 3, 541 (1951). <sup>4</sup> Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 29, № 4, 710 (1955). <sup>5</sup> Н. М. Эмануэль, Е. М. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 291.