

УДК 541.128.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. И. ИВАНОВ, Е. Д. ВИЛЯНСКАЯ, В. Н. ЗАХАРОВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ АВТООКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С РАДИКАЛАМИ RO[•]

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 11 I 1973)

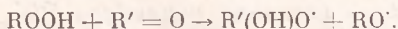
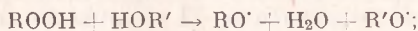
Ранее было показано (^{1, 2}), что замедлители жидкофазного окисления нефтяных углеводородов молекулярным кислородом могут быть разделены на три группы, отличающиеся по своей способности влиять на кинетику процесса в различных его стадиях, и отмечено, что ингибиторы каждой группы обладают характерными особенностями строения (²).

Было исследовано влияние непосредственного введения свободных алкильных и перекисных радикалов на активность антиокислителей I, II и III групп в различных стадиях окисления «белого» масла (нафтеновопарафиновой фракции нефтяного масла) (³). При этом обнаружилась определенная избирательность, проявляемая ингибиторами при их взаимодействии с радикалами того и другого типов.

В последнее время выяснилась значительная роль в развитии процессов автоокисления углеводородов радикалов RO[•]. Они образуются различными путями при участии первоначально возникающих гидроперекисей: 1) в ранней стадии окислительного процесса — при реакции этих гидроперекисей с исходным углеводородом (^{4, 6})

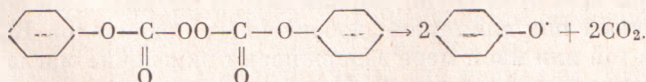


а также в результате первоначального мономолекулярного распада их (особенно в случае образования окисляющимися углеводородами, преимущественно вторичных гидроперекисей, которые, в отличие от третичных, разлагаются, в частности, в инертной среде, главным образом с образованием радикалов RO[•], сохраняющих исходный углеродный скелет: ROOH → RO[•] + •OH (⁷)); 2) на более глубокой стадии реакции — при взаимодействии гидроперекисей с появляющимися спиртами, карбонильными соединениями и другими стабильными продуктами (^{4, 5}), например:



В связи с этим представлялось интересным исследовать действие введенных алкоксильных радикалов на неингибированное и ингибированное окисление белого масла и влияние добавленных радикалов на поведение ингибиторов различного строения на отдельных этапах окислительного процесса.

Источником радикалов RO[•] служил дициклогексилпероксидикарбонат*, разлагающийся, согласно данным Г. А. Разуваева с сотрудниками (⁸), по схеме:



Испытывавшиеся ингибиторы применялись свежеперекристаллизованными с температурами плавления, отвечавшими приведенным в литературе

* Выражаем признательность В. А. Додонову за любезно предоставленный им дициклогексилпероксидикарбоната.

Условия опытов и методы анализа сохранялись те же, что в предыдущей работе ⁽³⁾, за исключением того, что, в дополнение к параоксидифениламину был исследован фенил-β-нафтиламин (неозон D), также принадлежащий к I группе ингибиторов, согласно предложенной нами классификации ^(3, 9), а вместо 4,4'-диаминодифенилдисульфида (дитиоданилина) был испытан α-нафтол как более характерный представитель II группы ингибиторов. Следует отметить, что все ингибиторы в этой работе применялись в двух концентрациях (1 и 0,1 ммоль на 100 г масла) с учетом охвата для каждого из них оптимальной концентрации, применяемой на практике при стабилизации ими энергетических (изоляционных и турбинных) масел (0,1 мм для *n*-оксидифениламина и неозона D и 1 мм для α-нафтола и ионола на 100 г масла). Вброс ингибиторов в окисляющееся в присутствии добавленных RO[•] радикалов масло осуществлялся не только в автокаталитическом периоде (когда реакция идет с ускорением), как в работе ⁽³⁾, но и по достижению ее постоянной скорости.

Испытуемое белое масло (*d*_{4²⁰} — 0,8804, 30 г), подвергнутое перед самым опытом доочистке ^(1, 2), окислялось при 117° барботированием кислородом в стеклянном приборе, описанном ранее ⁽¹⁾ в отсутствие металлов. Через определенные промежутки времени отбирались пробы масла, в которых определялось кислотное число, служащее главным показателем степени окисления глубоко очищенных масел в испытанных условиях. Источник радикалов, когда он добавлялся до начала опыта, вводился в масло (в количестве 0,025 г) перед пуском O₂, когда оно принимало температуру опыта; антиокислители в этом случае растворялись в масле заранее.

Полученные результаты изображены графически на рис. 1 и 2, где нулевая кривых для удобства сравнения принята такой же, как в работе ⁽³⁾. Данные, относящиеся к фенил-β-нафтилмину, в рис. 1 и 2 не включены, так как они не отличались от полученных для параоксидифениламина.

Рассмотрение графиков, приведенных на рис. 1 и 2, показывает, что радикалы RO[•], введенные в исходное масло в момент начала опыта (в стадии инициирования реакции) вызывают чрезвычайно энергично ускорение окисления масла, устраняя индукционный период процесса (кривые 1 и 2) и в этом отношении ведут себя аналогично радикалам R[•] и RO₂[•] в подобных же условиях ⁽³⁾.

Ингибиторы всех трех групп, добавленные в масло до опыта, полностью тормозят начало окисления его как в отсутствие, так и в присутствии введенных с самого начала радикалов RO[•] (кривые 3, 4), лишь взятый в недостаточной концентрации ингибитор II группы не полностью задерживает окисление содержащего источник радикалов RO[•] масла (кривая 4 на рис. 2Б); обращает на себя внимание резкая разница в поведении этих ингибиторов, взятых в оптимальных концентрациях, в этих опытах и при окислении белого масла в присутствии добавленных радикалов R[•] и RO₂[•], когда замедлители I и III групп тормозили начало окисления масла, в которое был введен источник радикалов [•]CH₃, в то время как замедлитель II группы не в состоянии был это сделать; в присутствии же радикалов RO₂[•] только ингибиторы I группы давали развиваться окислительному процессу ⁽³⁾.

Ингибиторы всех трех групп, брошенные в оптимальной концентрации в развивающуюся под влиянием добавленных радикалов RO[•] реакцию (кривые 6), в той или иной мере задерживают окисление масла (в несколько большей степени представитель II группы), причем активнее в автокаталитической ее стадии и менее интенсивно в последующий период, когда реакция идет с постоянной скоростью. При уменьшенной концентрации ингибиторов это явление более явно выражено (рис. 2). Эта способность испытанных ингибиторов также резко отличается от поведения их в присутствии добавленных радикалов R[•] и RO₂[•], когда ингибиторы II

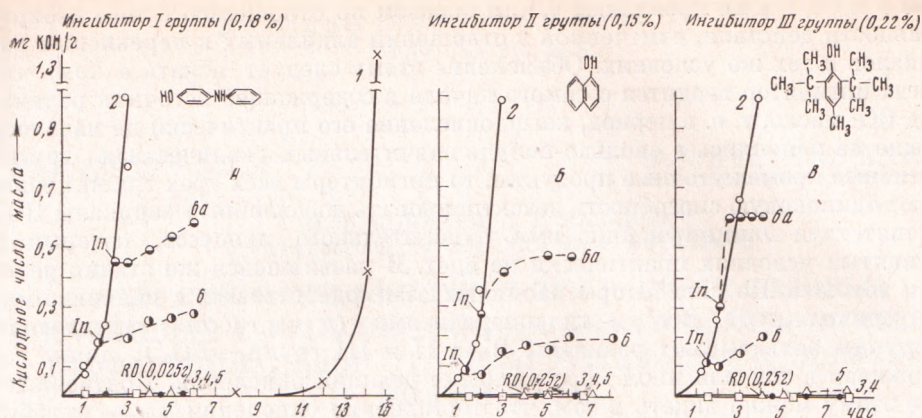


Рис. 1. Влияние добавки источника радикалов RO^\bullet на окисляемость (рост кислотного числа) неингибированного и ингибированного белого масла (содержание антиокислителя 1 ммоль в 100 г масла) на различных стадиях окислительного процесса. 1 — неингибированное масло; 2 — неингибированное масло, содержащее источник радикалов; 3 — масло с антиокислителем, добавленным до начала опыта; 4 — масло, содержащее антиокислитель и источник RO^\bullet , добавленные до начала опыта; 5 — ингибированное масло после вброса источника радикалов в ходе опыта (момент вброса обозначен стрелкой); 6 — неингибированное масло, содержащее источник образования радикалов после вброса антиокислителя в автокаталитической стадии окисления; 6а — то же после достижения реакцией постоянной скорости

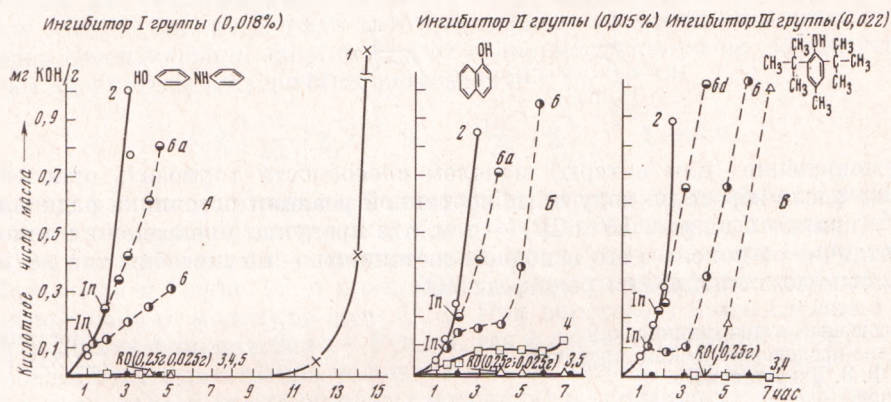


Рис. 2. Влияние добавки источника радикалов RO^\bullet на окисляемость неингибированного и ингибированного белого масла (содержание антиокислителя 0,1 ммоль в 100 г масла) на различных стадиях окислительного процесса. Обозначения те же, что на рис. 1

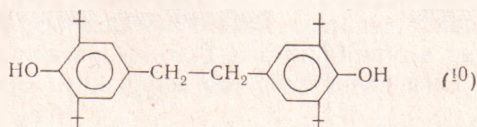
группы не дезактивировали добавленные радикалы R^\bullet , а замедлители I группы — радикалы RO_2^\bullet (3).

Вброс источника радикалов RO^\bullet (в количестве 0,25, а в некоторых опытах и 0,025 г) в заторможенную испытуемыми замедлителями реакцию окисления масла не ослабляет действия ингибиторов (не вызывает окисления масла), за исключением ионола, что проявляется особенно резко при недостаточной его концентрации (кривая 5, на рис. 2B).

Таким образом, следует констатировать, что радикалы RO^\bullet являются, безусловно, чрезвычайно активным агентом, ускоряющим жидкофазное окисление нефтяных углеводородов. Вместе с тем ингибиторы всех трех групп (взятые в тех же количествах, что в работе (3)) тормозят окисление белого масла в присутствии добавленных радикалов RO^\bullet (причем в большей степени, когда они вводятся до начала окисления (кривые 4 на рис. 1) и в меньшей, когда вбрасываются по ходу развившейся реакции (кри-

вые 6 и 6а)) и не проявляют таким образом по отношению к ним избирательности действия, отмеченной в отношении алкильных и перекисных радикалов в тех же условиях. Объяснение этому следует искать в том, что когда ингибитор вводится с самого начала в содержащее источник радикалов RO^\bullet масло, т. е. в период, когда окисление его практически не началось и еще не появились в сколько-нибудь значительных количествах другие активные промежуточные продукты, то ингибиторы всех трех групп проявляют одинаковую способность дезактивировать добавленные радикалы RO^\bullet , препятствуя инициированию ими окислительного процесса, который в принятых условиях практически не идет. В развившейся же стадии реакции вброшенные ингибиторы начинают взаимодействовать с появившимися радикалами R^\bullet , RO_2^\bullet и гидроперекисями (в частности, замедлители I группы захватывают радикалы R^\bullet , а II и III групп — RO_2^\bullet), лишь задерживая в той или иной мере развитие реакций окисления. Подтверждение этому можно видеть в том, что торможение окисления масла ингибиторами, вброшенными по ходу реакции, более резко проявляется в ее автокаталитической стадии, когда роль активных промежуточных продуктов, в том числе разветвляющих цепи агентов, особенно велика (ср. кривые 6 и 6а).

Особенности поведения при этом ионола можно объяснить — запоздание проявления ингибирующего действия при вбросе его (0,2%) в иницированную радикалами RO^\bullet реакцию окисления масла при установившейся постоянной скорости процесса (кривая 6 на рис. 1В) — образованием по мере расходования ионола по реакции с RO^\bullet , более мощного, чем он, ингибитора окисления — димера



а уменьшение (или потерю) ионолом способности тормозить окисление масла после вброса по ходу ингибированной реакции источника радикалов RO^\bullet (кривые 5 на рис. 1В и 2В) — тем, что продукты превращения ионола (в отличие от ионола в его исходном состоянии) — не способны так же интенсивно дезактивировать радикалы RO^\bullet .

Всесоюзный теплотехнический
научно-исследовательский институт
им. Ф. Э. Дзержинского
Москва

Поступило
22 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Иванов, Е. Д. Вилинская, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 260. ² К. И. Иванов, Е. Д. Вилинская, Хим. и технол. топлива и масел, № 4, 11 (1957). ³ К. И. Иванов, Е. Д. Вилинская, ДАН, 121, № 1, 107 (1958). ⁴ Н. М. Эмапуэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1967. ⁵ А. Е. Семенченко, В. М. Соляников, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 10, № 6, 864 (1970). ⁶ З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмапуэль, ДАН, 131, 880 (1960). ⁷ К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, Нефтехимия, 3, № 3, 352 (1963). ⁸ Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Л. М. Терман, ДАН, 136, 628 (1961). ⁹ К. И. Иванов, Е. Д. Вилинская, А. А. Лужецкий, Теплоэнергетика, № 11 (1960). ¹⁰ К. И. Иванов, Т. Н. Куликовская и др. ДАН, 205, 851 (1972).