

ХИМИЯ

К. И. ИВАНОВ, В. К. САВИНОВА и Е. Г. МИХАЙЛОВА

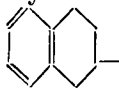
О МЕХАНИЗМЕ УСКОРЕНИЯ И ЗАМЕДЛЕНИЯ АВТООКСИЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ

I. Влияние ускорителей и замедлителей автоокисления на распад
органических перекисей

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 22 VII 1939)

Накопленный до сего времени довольно обширный экспериментальный материал о каталитическом ускорении и замедлении автоокисления углеводородов относится к влиянию положительных и отрицательных катализаторов на процессы автоокисления и горения в целом. Однако для суждения о механизме явления значительно более интересным представляется исследовать действие катализаторов на промежуточные реакции окислительного процесса.

Согласно современным воззрениям, явления автоокисления углеводородов, в соответствии с теорией Баха—Энглера, начинаются с образования органических перекисей, возникающих в результате присоединения молекулярного кислорода к углеводородной молекуле. В самое последнее время эти представления нашли новое подтверждение в выделении перекисей определенного строения из продуктов автоокисления насыщенных углеводородов, при том в таких количествах, которые не оставляют сомнений в том, что образование их является не случайной побочной реакцией, а нормальной промежуточной стадией окисления и горения углеводородов и их смесей. Так, Гок и Суземиль (1) в результате окисления тетралина в жидкой фазе воздухом при 70° получили в качестве главного продукта

реакции гидроперекись строения -OO—H. В 1935—1936 гг.

в лаборатории топлив и масел Теплотехнического института (2) из продуктов парофазного окисления воздухом циклогексана, нормального и изогептанов при 250—330° было выделено до 30% (от веса прореагировавшего углеводорода) перекисных соединений, в том числе диалкильные перекиси и ряд оксиметилперекисей; среди последних в продуктах окисления изомерных гептанов были найдены кристаллические перекиси HO·CH₂—OO—CH₂·OH (диоксиметилпероксид) и (C₂H₅O)—OO—CH₂OH, обладающая, повидимому, строением CH₂—CH—OO—CH₂OH, а из продук-

тов окисления циклогексана выделены (C₃H₅O)—OO—CH₂·OH, являющаяся гомологом предыдущего соединения, и в условиях окисления при

более низкой температуре многоатомная перекись $C_7H_{14}O_7$, которой есть основания приписать строение $(H - OO)_2.C_6H_9 - OO - CH_2OH$ (3).

[Результаты, подтверждающие первоначальное образование перекисей при окислении насыщенных углеводородов и дающие представление о структуре таковых, были получены также Мондэн-Монваль и Канкэн (4), Пиз и Манро (5), Медведевым и его сотрудниками (6), Херис и Эгертон (7)].

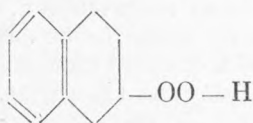
Таким образом, было показано, что при окислении циклических, в частности нафтеновых, углеводородов удается при определенных условиях проследить образование перекисей, являющихся первоначальными (относительно стабильными) продуктами присоединения молекулярного кислорода к исходной углеводородной молекуле, не сопровождаемого одновременным ее расщеплением, как это наблюдается у насыщенных углеводородов с открытой цепью C-атомов, обладающих менее прочным углеродным скелетом.

Эти данные, подтверждая основные положения перекисной теории, указывают также на доминирующую роль, которая принадлежит, помимо гидроперекисям и оксиперекисям (в частности оксиметил-) перекисям в механизме автоокисления углеводородов, не содержащих активных двойных и тройных связей.

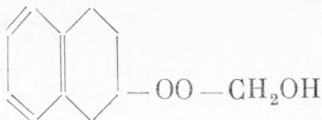
В условиях дальнейшего развития окислительного процесса образовавшиеся перекиси подвергаются тепловому разложению. Это—вторая чрезвычайно важная промежуточная стадия процесса, значение которой особенно велико при высокотемпературном окислении (горении) углеводородов; она обуславливает благодаря выделению большого количества энергии вступление в реакцию новых порций исходного углеводорода с образованием новых количеств перекисей и является, согласно цепным представлениям, фактором разветвления реакционной цепи.

Исходя из этих положений, для суждения о механизме действия ускорителей и замедлителей на автоокисление углеводородов важно установить, на какую из упомянутых двух основных промежуточных стадий процесса они влияют, и для этого в первую очередь проследить их действие на тепловой распад перекисей, образующихся при автоокислении.

Исходным материалом для исследования, предпринятого нами в этом направлении, служили гидроперекись тетрагидронафтила



($t_{пл}^{\circ}$ 55.8—56.0°), приготовленная по Гок и Суземиль, и оксиметилперекись тетрагидронафтила



($t_{пл}^{\circ}$ 46.8—47.3°), впервые полученная в нашей лаборатории (8).

Предварительно была исследована кинетика разложения этих перекисей в растворах тетралина и декалина, содержащих 4% молекулярных перекиси (около 5% весовых) при 70—150°. Из растворов, выдерживаемых при постоянной температуре в кварцевых сосудах в атмосфере CO_2 , с помощью специальной методики отбирались через определенные промежутки времени пробы, в которых определялось содержание неразложен-

ной перекиси иодометрическим путем в серии опытов с гидроперекисью и станомерически в опытах с оксиметилперекисью¹.

При этом было найдено следующее.

1. Скорость термического разложения оксиметилперекиси выше, чем таковая гидроперекиси при тех же температурах.

2. Скорость разложения перекисей в обоих исследованных растворителях не вполне одинакова. В тетралине, например, распад гидроперекиси протекает несколько быстрее, чем в декалине.

3. Подсчет констант скоростей распада обеих перекисей по уравнениям нулевого, первого и второго порядков дает, особенно отчетливо для гидроперекиси, лучшие результаты для уравнения первого порядка. Однако и в этом случае не всегда наблюдается постоянство константы, что характерно для многоступенчатых реакций.

4. Зависимость между константами скоростей теплового разложения $C_{10}H_{11}-OO-H$ и $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$ в тетралине (подсчитанными по уравнению первого порядка) и температурой удовлетворяет уравнению Аррениуса (фиг. 1). Подсчет энергии активации дает:

$$\begin{array}{l} \text{для } C_{10}H_{11}-OO-H \quad 24000 \text{ кал на моль,} \\ \text{для } C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH \quad 26500 \text{ кал на моль.} \end{array}$$

Отсюда константа скорости распада в тетралине $C_{10}H_{11}-OO-H$ может быть вычислена из уравнения

$$k = 0.93 \cdot 10^9 e^{-\frac{24000}{RT}} \quad (\text{время в секундах}), \text{ а константа скорости для } C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH \text{ из уравнения } k = 0.62 \cdot 10^{12} e^{-\frac{26500}{RT}} \quad (\text{время в секундах}).$$

С целью определения влияния катализаторов на тепловой распад тех же перекисей была исследована скорость разложения $C_{10}H_{11}-OO-H$ при 140° и $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$ при 100° в тетралине и декалине в присутствии ряда веществ, известных как отрицательные и положительный катализаторы автоокисления углеводородов и анти- и продетонаторы при сгорании углеводородного топлива в карбюраторных двигателях.

Методика проведения опытов и отбора проб сохранялась в основном та же, что при исследовании распада чистых перекисей. Катализаторы, растворенные в испытуемом растворителе (в количестве обычно 1 моль на 50 молей разлагаемой перекиси), вносились в исследуемые растворы перекисей в том же растворителе в момент достижения последними нужной температуры. Параллельно ставились контрольные опыты разложения чистой перекиси (без добавок) в том же растворителе. В отдельной пробирке выдерживался при температуре опыта раствор изучаемого катализатора в испытуемом растворителе (в отсутствие перекиси); в этом растворе периодически определялось содержание активного кислорода для внесения поправок на способность самого катализатора реагировать с HJ или с $SnCl_2$ и влияние его на окисление растворителя кислородом воздуха во время опыта.

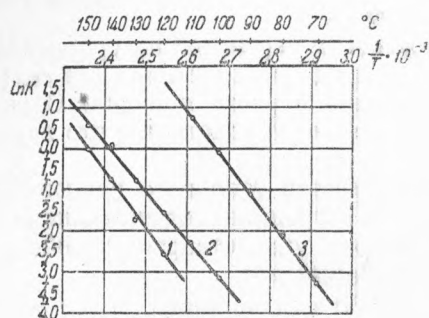
На фиг. 2 и 3 приведены кривые, иллюстрирующие ход распада перекисей в присутствии некоторых из испытанных катализаторов во времени. Наглядное сравнение влияния испытанных катализаторов на скорость

¹ Как показали определения активного кислорода в чистых перекисях, иодометрия для $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$ дает несколько повышенные результаты, особенно при малых концентрациях перекиси, и это не удаётся устранить варьированием условий определения, в частности времени контакта с раствором HJ .

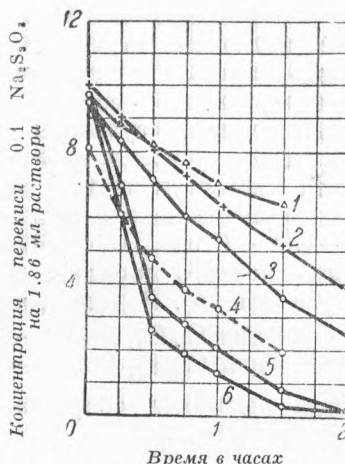
С помощью раствора $SnCl_2$ (в условиях несколько модифицированной нами методики Гок и Шрадера⁹) активный кислород определяется с удовлетворительной точностью (от 96 до 100% теории) как в чистой оксиметилперекиси, так и в растворах ее в тетралине и декалине.

разложения обеих перекисей дают фиг. 4, 5 и 6, где отложены остаточные концентрации перекисей после 1.5-часового разложения: а) в растворе, не содержащем добавок (горизонтальная линия); б) в растворах, в которых присутствуют катализаторы.

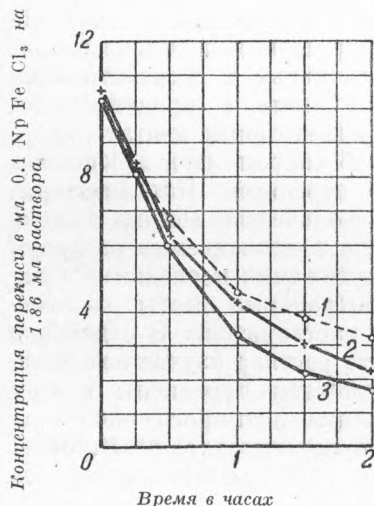
Полученные результаты показывают следующее.



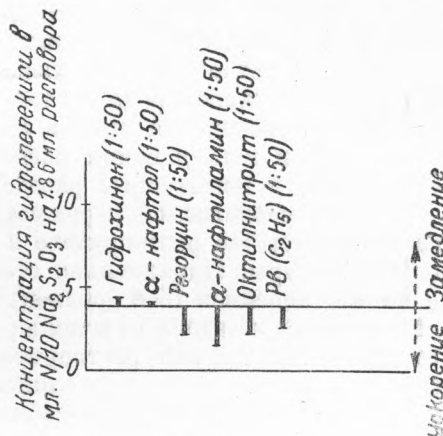
Фиг. 1. Зависимость констант скоростей распада перекисей $C_{10}H_{11}-OO-H$ и $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$ от температуры в координатах $\ln k$ и $1/T$: 1— $C_{10}H_{11}-OO-H$ в декалине; 2— $C_{10}H_{11}-OO-H$ в тетралине; 3— $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$ в тетралине



Фиг. 2. Разложение $C_{10}H_{11}-OO-H$ в декалине при 140° : 1— α -нафтол (1:50); 2—без добавки; 3—+октилнитрит (1:50); 4—+нафтенат Fe (1:270); 5—+Pb (C_2H_5)₄ (1:50); 6—+этиловая жидкость



Фиг. 3. Разложение $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$ в тетралине при 100° : 1—+тетраэтилсвинец (1:50); 2—без добавок; 3—+октилнитрит (1:50)



Фиг. 4. Сравнение влияния отрицательных катализаторов автоокисления углеводородов, а также анти- и прдетонаторов на разложение гидроперекиси $C_{10}H_{11}-OO-H$ в растворе тетралина при 140° (в течение 1.5 час.)

1. Группа веществ, известных как отрицательные катализаторы жидкофазного автоокисления углеводородов (гидрохинон, резорцин, α -нафтол, фенил-*p*-аминофенол, α -нафтиламин, фенил- β -нафтиламин), не обнаруживает отчетливо выраженного в одном определенном направлении действия на распад исследованных перекисей.

Во многих случаях она тормозит распад, но обычно в незначительной степени, в некоторых случаях практически не оказывает влияния, а в ряде

случаев ускоряет разложение. На различные перекиси и в различных растворителях на одну и ту же перекись действие этой группы веществ не одинаково. Преобладающей тенденцией этих ингибиторов автоокисления в отношении гидроперекиси $C_{10}H_{11}-OO-H$ является задержка распада, большей частью незначительная. Такое их действие наблюдается в декалине. На скорость разложения гидроперекиси в растворе тетралина гидрохинон и α -нафтол не оказывают влияния, а резорцин и α -нафтиламин действуют ускоряюще.

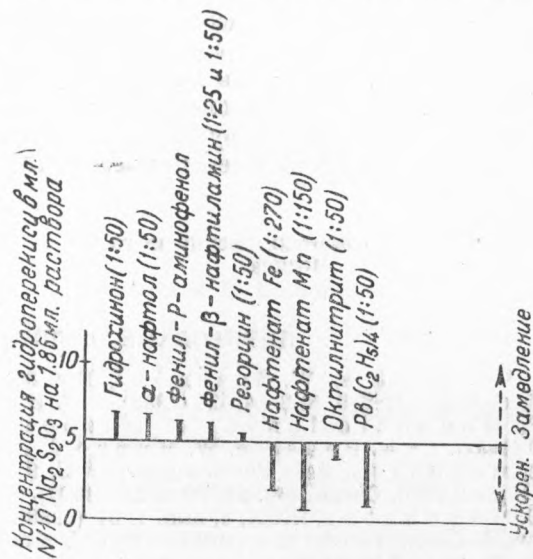
Испытанные ингибиторы практически не влияют на разложение оксиметилперекиси $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$.

2. Положительные катализаторы автоокисления углеводородов—нафтенаты Fe и Mn—ускоряют разложение гидроперекиси, но не влияют на распад оксиметилперекиси.

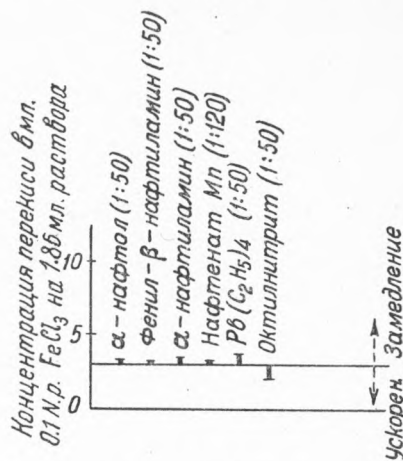
3. Тетраэтилсвинец и содержащая его этиловая жидкость довольно энергично ускоряют распад гидроперекиси и несколько тормозят разложение оксиметилперекиси. Октилнитрит обнаруживает ускоряющее действие на распад обеих испытанных перекисей.

4. Эти результаты в части влияния антиокислителей гидрохинона, α -нафтола и α -нафтиламина на распад гидроперекиси тетрагидронафтила резко расходятся с данными, опубликованными недавно Ямада (10).

Последний, на основании своих опытов разложения той же гидроперекиси в присутствии этих соединений, пришел к заключению, что все они при близких к исследованным нами температурах и концентрациях сильно тормозят распад гидроперекиси в тетралине; он делает на этом основании вывод, что механизм их действия при автоокислении нефтяных углеводородов состоит именно в задерживающем влиянии их на распад перекисей, образующихся в процессе окисления.



Фиг. 5. Сравнение влияния положительных и отрицательных катализаторов автоокисления углеводородов, а также анти- и продетонаторов на разложение гидроперекиси $C_{10}H_{11}-OO-H$ в растворе декалина при 140° (в течение около 1.5 час.)



Фиг. 6. Сравнение влияния положительных и отрицательных катализаторов автоокисления углеводородов, а также анти- и продетонаторов на разложение оксиметилперекиси $C_{10}H_{11}-OO-CH_2OH$ в растворе тетралина при 100° (в течение около 1.5 час.)

Этот ошибочный, как показали результаты наших опытов, вывод зависел от условий, в которых была проведена работа Ямада, каковые ни в какой мере нельзя признать обеспечивающими надежность полученных им экспериментальных результатов. В частности, в качестве исходного материала при исследовании распада перекиси им употреблялись не растворы абсолютно чистой кристаллической гидроперекиси ($t_{пл}$ 55.8—56.0°) в чистом татралине, как это было сделано нами, а неочищенные сырые растворы гидроперекиси, получаемые в результате продолжительного окисления тетралина кислородом; последние в этих условиях всегда загрязнены смолистыми веществами и другими продуктами глубокого окисления тетралина и содержащихся в нем примесей, что несомненно исказило полученный результат.

Всесоюзный теплотехнический институт
Москва

Поступило
23 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Носку и W. Susemihl, Ber. **66**, 61 (1933). ² К. Иванов, Acta Physicochim. URSS, **9**, № 3—4, 421 (1938). ³ К. Иванов, ЖОХ, 6, вып. 3, 470 (1936). ⁴ P. Moundain-Monval et Quinquin, Ann. de Chimie (10), 15, 309 (1931). ⁵ K. Pease and W. Munro, J. Am. Chem. Soc. **56**, № 10, 2034 (1934). ⁶ С. Медведев, Acta Physicochim. URSS, **9**, № 3—4, 395 (1938). ⁷ E. Harris, A. Egerton, Chem. Rev. **21**, № 2, 287 (1937). ⁸ К. Иванов, В. Савинова и Е. Михайлова, ЖОХ, 8, вып. 1, 51 (1938). ⁹ Н. Носку и O. Schrader, Brennst.-Chem. **18**, № 1, 6 (1937). ¹⁰ T. Yamada, Journ. of the Chem. Ind. Japan, **39**, № 11, 450 (1936).