

А. Н. БАШКИРОВ и Я. Б. ЧЕРТКОВ

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛЕНИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчевым 4 IV 1951)

В настоящей статье рассматриваются некоторые вопросы, связанные с окислением парафиновых углеводородов в жидкой фазе.

Достигнутые в этой области успехи позволяют считать, что окисление парафиновых углеводородов относится к числу управляемых процессов, позволяющих получать различные химические вещества заданного состава.

В условиях жидкофазного окисления парафиновых углеводородов образуется ряд различных кислородсодержащих соединений, выход и характер которых зависит от катализирующих добавок, температуры процесса, продолжительности окисления, количества поступающего кислорода, химического состава и молекулярного веса исходного сырья. Эти факторы взаимно связаны между собой. Особое значение приобретают катализирующие добавки, которые влияют не только на возникновение процесса, но и на внутримагистральное превращение одних продуктов окисления в другие и на образование конечных продуктов окисления. Разобраться в селективном действии катализирующей добавки представляет значительные трудности. Этим объясняется тот факт, что большинство исследователей вынуждено судить о действии катализирующей добавки по начальному и конечному эффекту реакции.

Очевидно, что добавки в процессах окисления углеводородов не только способствуют возникновению и ускорению процесса, но и направляют и в ряде случаев задерживают процесс окисления на стадии образования соединений определенного (заданного) состава. В нашей работе (1) было показано, что окисление парафиновых углеводородов протекает и в отсутствие катализатора, однако в присутствии катализатора $KMnO_4$ (до 0,2%) процесс окисления углеводородов интенсифицируется в направлении образования преимущественно кислот.

В более поздних работах нами изучалась возможность использования катализирующих добавок для задержания процесса окисления на промежуточной стадии с целью накопления полезных продуктов окисления. В табл. 1 приводится характеристика продуктов жидкофазного окисления *n*-октодекана, полученных в одинаковых условиях, с различными катализаторами.

В данном случае действие катализирующей добавки № 1 носит характер тормозящий, а добавки № 2 — интенсифицирующий процесс окисления, приводящий к накоплению соединений, содержащих гидроксильную группу.

Удачным подбором ускоряющих или тормозящих катализирующих добавок в сочетании с другими условиями можно фиксировать процесс

Продукты окисления *n*-октодекана

Характеристика продуктов окисления	Без добавок	С добавкой № 1	С добавкой № 2
Перекисн. число в $\frac{\text{мг акт. O}_2}{\text{г}}$	0,584	0,315	0,376
Карбонильн. число в $\frac{\text{мг O}_2}{\text{г}}$	10,90	4,35	3,72
Кислотн. число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	37,40	25,50	60,30
Эфирное число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	64,40	33,40	43,10
Гидроксилн. число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	48,47	40,01	91,70

окисления на определенной стадии для накопления полезных продуктов окисления и защиты их от последующих превращений.

Температуру реакции следует рассматривать как один из факторов, резко влияющих на процесс окисления в целом. Высокие температуры ускоряют промежуточные стадии процесса и приводят к образованию значительных количеств таких продуктов окисления, как кислоты, конденсированные соединения, формальдегид, CO, CO₂, H₂O.

Каждому процессу окисления, в зависимости от характера и условий его протекания, присущи свои оптимальные температуры. Так например, с возрастанием температуры окисления высокомолекулярного синтетического парафина нами было замечено сокращение периода окисления, необходимого для достижения максимума кислотного числа, при продолжающемся возрастании эфирного числа (2).

Поддержание температуры ниже оптимума для данных условий окисления приводит к весьма вялому процессу. При этом наступает период, в течение которого, в зависимости от его продолжительности, накапливаются в окисляемой среде вещества, тормозящие развитие процесса окисления. Количество этих веществ может быть доведено до такой величины, что даже последующее повышение температуры реакционной массы не приводит к должному развитию процесса окисления.

Веществами, тормозящими развитие процесса окисления парафиновых углеводородов, являются нейтральные смолистые соединения, накапливающиеся в реакционной массе.

В табл. 2 приводится характеристика продуктов, полученных при окислении парафиновых углеводородов в идентичных условиях в одном случае с добавлением 2,7 вес. % нейтральных смол, выделенных из ранее окисленного образца, в другом — без таковых.

Смолистые вещества, тормозящие окисление, накапливаются и в нормальных условиях окисления, при оптимальной температуре. Однако в период, необходимый для их образования в количестве, достаточном для торможения процесса в целом, успевают образоваться известные количества полезных продуктов окисления, наблюдаемых во всех случаях жидкофазного окисления.

Выяснение механизма распада молекулы парафинового углеводорода под влиянием кислорода имеет принципиально важное значение. До сих пор, однако, по этому вопросу не существует единого мнения. Между

Таблица 2

Окисление в присутствии нейтральных смол

	С 2,7% нейтр. смола	Без смол
Окисленный продукт		
Кислотн. число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	2,96	54,8
Эфирное число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	5,78	59
Гидроксилн. число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	5,98	89
Карбонильн. число в $\frac{\text{мг O}_2}{\text{г}}$	0,94	7,65

тем, экспериментальные результаты наших работ приводят к выводу, что наиболее обоснованным является взгляд С. С. Наметкина (3-5), который считал, что в процессе окисления алифатических углеводородов под влиянием высоких температур, развивающихся в активных центрах окисления, образуются свободные радикалы, которые, присоединяясь к кислороду, дают алкилперекиси. Распад молекулы парафина протекает ступенчато с «отгоранием» крайних углеродных атомов.

Наличие в активных центрах температур, значительно более высоких, чем средние температуры реакционной массы, подтверждается также работами Н. Н. Семенова (6).

При окислении *n*-тридекана (в присутствии катализатора) в качестве основных продуктов окисления нами были получены додециловый спирт и лауриновый альдегид (см. табл. 3). В этом случае основная масса продуктов окисления имела в молекуле на один углеродный атом меньше, чем в исходном углеводороде.

Таблица 3

Продукты окисления *n*-тридекана

Продукт	Т. кип. в °	Карбо- нильн. число в $\frac{\text{мг O}_2}{\text{г}}$	Гидрок- силн. число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$	Литературные и расчетные данные			
				Продукт	Т-ра кип. в °	Карбо- нильн. число в $\frac{\text{мг O}_2}{\text{г}}$	Гидрок- силн. число в $\frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$
Спиртовая фракция	141—145°, 15 мм	—	295	Додецило- вый спирт C ₁₂ H ₂₅ ОН	143,5°, 15 мм	—	301,5
Альдегидная фракция	140—145°, 22 мм	81,7	—	Лауриновый альдегид C ₁₂ H ₂₄ O	142—143°, 22 мм	86,8	—

Приведенные экспериментальные данные дают основание считать, что окисление парафиновых углеводородов в жидкой фазе протекает с последовательным отщеплением крайних углеродных атомов, в соответствии со взглядами С. С. Наметкина.

Для выяснения последовательности реакции окисления нами окислены в идентичных условиях *n*-ундекан, смесь спиртов C₁₂—C₁₄, смесь

