Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. И. ИВАНОВ и Е. Д. ВИЛЯНСКАЯ

О ПРИРОДЕ ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ НА АВТООКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 XII 1954)

По поводу механизма влияния замедлителей (антиокислителей, ингибиторов) на процесс жидкофазного окисления углеводородов и их смесей молекулярным кислородом нет единого мнения. В частности, по вопросу о том, на какую стадию окислительного процесса оказывают действие замедлители, были высказаны две точки зрения. Одна из них связывает механизм влияния замедлителей со способностью их реагировать с промежуточными продуктами процесса — перекисными соединениями ([1-3]). Согласно другому мнению, замедлители препятствуют первоначальному образованию перекисных соединений, т. е. действуют в периоде зарождения, а не развития цепной реакции окисления ([4-7]).

С целью исследования этого вопроса нами было испытано влияние ряда веществ, известных в качестве замедлителей окисления на окисляемость высокоочищенного (белого) нефтяного масла при добавлении в него этих ингибиторов до опыта и спустя некоторое время после начала реакции.

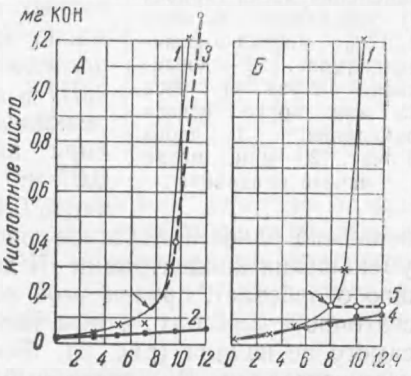


Рис. 1. Влияние на ход окисления масла (кривая *1*) добавления к нему 0,023% фенил-β-нафтиламина (*А*) и 0,017% диэтил-*п*-фенилендиамина (*Б*). *2* и *4* — добавление до опыта; *3* и *5* — через 8 час. после начала окисления

Исходное медицинское масло, предварительно дополнительно очищенное от следов примесей (фенолов, нейтральных эфиров серной кислоты), могущих тормозить его окисление, обработкой водной щелочью, водой и, после сушки, силикагелем, окислялось в условиях метода ГОСТ 981-52 (барботирование 30 г масла кислородом при 120° в присутствии железа и меди), применяемого для оценки стабильности нефтяных масел, в трех пробах: в чистом виде; в присутствии замедлителя, внесенного в масло перед началом окисления; с добавлением того же замедлителя в той же концентрации в чистое окисляющееся масло после начала реакции. Во время опытов отбирались пробы (по 1 мл) окисляемых масел, в которых определялось кислотное число (титрованием 0,05 *н* спиртовым раствором едкого кали с индикатором щелочным голубым), являющееся главным показателем окисляемости нефтяных масел при взаимодействии их с молекулярным кислородом в этих условиях.

В первую очередь была проведена серия опытов окисления доочищенного белого масла с описанными в научной и патентной литературе замедлителями окисления нефтяных масел: фенил-β-нафтиламином (I) ([8]), *п*-оксидифениламином (II) ([9]), диэтил-*п*-фенилендиамином (III) ([10]) и 4,4′-диаминодифенилдисульфидом (IV) ([11]), взятыми в равномолекуляр-

ных количествах — 0,01 мол.%, что в весовых процентах к маслу составляет, соответственно, 0,023; 0,018; 0,017 и 0,025%. Полученные результаты, характеризующие влияние I и III на развитие окислительного процесса в зависимости от того, введены ли они в систему до начала окисления в ходе развивающейся реакции, приведены на рис. 1. На оси абсцисс отложено время окисления или масла в часах, на оси ординат — кислотное число окисляемого масла в миллиграммах КОН на 1 г масла, II дал точно ту же картину, что и I, а IV вел себя аналогично III.

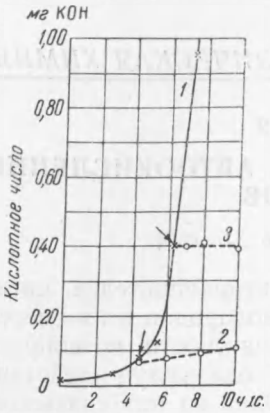


Рис. 2. Влияние на ход окисления масла (кривая *1*) добавления к нему 0,017% диэтил-*n*-фенилендиамина. *2* — добавление через 4 часа 25 мин. после начала окисления; *3* — через 6 час. 20 мин. после начала окисления

Таким образом, из полученных данных следует, что все испытанные замедлители более или менее одинаково активно тормозят окисление масла, будучи внесены в него до начала процесса, но при добавлении их в той же концентрации в уже окисляющееся масло ведут себя резко различно. III и IV полностью приостанавливают реакцию и в этой стадии, в то время как I и II не в состоянии задержать ее на этом этапе.

Затем было исследовано влияние изменения концентрации и времени внесения в масло испытанных четырех замедлителей на ход окисления масла при тех же прочих условиях опыта. Это исследование показало, что III при концентрации 0,017% сохраняет способность активно тормозить реакцию при добавлении его и на более ранней (при кислотном числе окисляющегося масла 0,07 мг КОН) и на более поздней (кислотное число 0,40 мг КОН) стадии процесса, чем было испытано ранее (кислотное число 0,16 мг КОН) (рис. 2). Лишь при уменьшении концентрации III до 0,008% способность его тормозить реакцию ослабевает, причем этой концентрации недостаточно и для того, чтобы задержать реакцию с самого ее начала (рис. 3). Весьма похожим на него оказался IV, способный в концентрации 0,025% полностью останавливать реакцию окисления масла, в частности, на поздней стадии ее развития (при кислотном числе 0,53 мг КОН); IV теряет эту способность лишь при уменьшении его концентрации до 0,003%, когда он практически уже не тормозит реакции в ее начальной стадии. С другой стороны, повышение концентрации I до 0,07% (рис. 4) и II до 0,036 и 0,072% (в последнем случае замедлитель был внесен в масло в очень ранней стадии реакции при кислотном числе 0,065 мг КОН) не сообщало этим замедлителям способности задерживать окислительный процесс при введении их в периоде его развития. Таким образом, повышение содержания I и II (до концентраций в несколько раз выше обычно применяемых для этих антиокислителей) не делает их способным тормозить окисление масла при вбросе их в реагирующую систему в процессе развития реакции в изученных условиях. С другой стороны, понижение концентрации III и IV сопровождается потерей ими свойства останавливать уже начавшуюся реакцию практически только одновременно с утратой ими способности тормозить ее и в стадии инициирования.

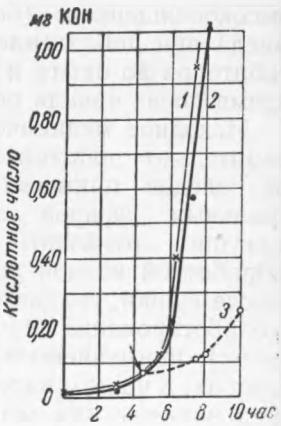


Рис. 3. Влияние на ход окисления масла (кривая *1*) добавления к нему 0,008% диэтил-*n*-фенилендиамина. *2* — добавление до опыта; *3* — через 4 часа 20 мин. после начала окисления

Приведенные результаты позволяют предположить существование двух основных типов замедлителей окисления нефтяных масел молекулярным кислородом в жидкой фазе, различающихся по механизму их действия:

Замедлители I типа, обеспечивающие при добавлении их в масло перед началом его окисления в изученных условиях резкое торможение окислительного процесса, будучи добавлены в той же концентрации в окисляющееся (не ингибированное) масло в стадии развития реакции, не в состоянии остановить ее (сюда относятся из исследованных антиокислителей *n*-оксидифениламин и фенил-β-нафтиламин).

Замедлители II типа, обладая также способностью тормозить реакцию с самого начала, проявляют, в отличие от замедлителей I типа, резко выраженное свойство останавливать находящийся в ходу окислительный процесс даже на участке крутого подъема кинетической кривой (диэтил - *n* - фенилендиамин, 4,4′ - диаминодифенилдисульфид).

Таблица 1

Результаты разложения гидроперекиси кумола (3% раствор гидроперекиси в декалине) в присутствии антиокислителей при 130°

№№ опытов	Антиокислитель	Концентрация гидроперекиси в мл 0,1 н раствора $FeCl_3$, израсходов. на 1 мл раствора ([12])				
		через 0 мин.	через 30 мин	через 60 мин.	через 90 мин.	через 120 мин.
1	Без антиокислителя . .	3,4	2,9	2,7	2,4	2,0
2	Фенил-β-нафтиламин . .	3,4	2,8	2,6	2,1	2,0
3	*n*-оксидифениламин . .	3,4	2,9	2,5	2,1	1,8
4	Диэтил-*n*-фенилендиамин . . .	3,4	2,4	1,8	1,3	0,8
5	4,4′-диаминодифенилдисульфид . .	3,4	2,2	1,5	1,0	0,6

Наблюдавшиеся нами отличительные особенности действия замедлителей I и II групп на различные стадии окисления масла сохраняются в принятых условиях испытания при изменении в широких пределах концентрации этих замедлителей и варьировании момента вброса их в окисляющееся масло.

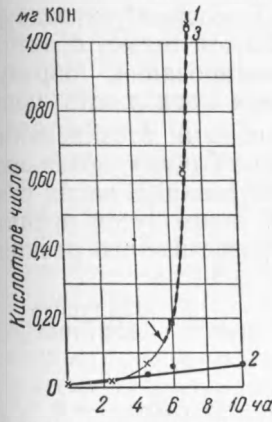


Рис. 4. Влияние на ход окисления масла (кривая *1*) добавления к нему 0,07% фенил-β-нафтиламина. *2* — добавление до опыта; *3* — через 5,5 час. после начала окисления

Эти наблюдения интересно сопоставить с результатами проведенного нами позже исследования влияния испытанных замедлителей жидкофазного окисления углеводородов на термическое разложение гидроперекиси кумола. Отдельные порции 3% раствора гидроперекиси в декалине в чистом виде и в присутствии замедлителей, взятых в количестве 1 моль на 50 мол. разлагаемой гидроперекиси, выдерживались в атмосфере CO_2 в запаянных пробирках в масляной бане при 130°; по истечении определенных промежутков времени часть пробирок вынималась из бани, охлаждалась, вскрывалась и в растворе определялась концентрация гидроперекиси станнометрическим методом ([12]). Результаты этих опытов показали, что замедлители I типа практически не меняют скорости разложения гидроперекиси кумола, в то время как замедлители II типа сильно ускоряют распад этой гидроперекиси (см. табл. 1) в изученных условиях.

На основании изложенного можно предположить, что замедлители жидкофазного окисления углеводородов, принадлежащие к I типу, влияют в исследованных условиях только на стадию инициирования окислитель-

ного процесса, подавляя зарождение активных частиц, начинающих цепную реакцию, и не влияют на перекисные соединения, при помощи которых распространяется цепь; замедлители же II типа способные останавливать цепную реакцию окисления и в периоде ее развития (в том числе в автокаталитической стадии), реагируют с перекисными соединениями, ответственными за распространение и разветвление цепей.

Допуская, что стадия инициирования окислительного процесса включает, помимо диссоциации молекулы исходного углеводорода RH на свободные радикалы (т. е. реакции, не нуждающейся в кислороде), также прямую реакцию ее с молекулярным O_2 ([7], [13]) с возникновением свободных же радикалов непосредственно или с промежуточным образованием гидроперекиси ROOH, можно представить себе начальные стадии неингибированного и ингибированного окисления в виде следующих схем:

Схема I Неингибированное автоокисление углеводородов в жидкой фазе	Схема II Изменения, вносимые замедлителями
Инициирование	
$RH \xrightarrow{+O_2} ROOH \rightarrow R^{\cdot}$ и другие активные радикалы	$ROOH + A_{II}H \rightarrow$ стабильные продукты
$R^{\cdot} + H^{\cdot}$	$R^{\cdot} + A_IH \rightarrow RH + A^{\cdot}_I$ (неактивный радикал)
Распространение	
$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO^{\cdot}_2$	$[RO^{\cdot}_2 + A_{II}H \rightarrow ROOH + A^{\cdot}_{II}]$ (неактивный радикал)
$RO^{\cdot}_2 + HR \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$	$ROOH + A_{II}H \rightarrow$ стабильные продукты
. . . . .	

При этом предполагается, что антиокислители I типа A_IH (обозначение это учитывает, что типичные ингибиторы автоокисления углеводородов обладают подвижным водородом) взаимодействуют только с активными радикалами, возникающими в стадии инициирования, образуя в результате неактивные радикалы $A^{\cdot}_I$, не способные продолжать цепь. Замедлители же II типа, $A_{II}H$, реагируют с перекисными соединениями (с гидроперекисями и, возможно, с перекисными радикалами), возникающими и в стадии инициирования и в стадии развития реакции, давая стабильные продукты либо неактивные радикалы $A^{\cdot}_I$ и таким путем препятствуют как зарождению, так и распространению и разветвлению реакционных цепей.

Теплотехнический научно-исследовательский институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
4 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Moureu, C. Dufraisse, C. R., **174**, 258 (1922); **176**, 797 (1923). [2] T. Yamada, J. Chem. Ind. Japan, **39**, No. 11, 450 (1936). [3] G. Denison, P. Condit, Ind. Eng. Chem., **36**, No. 5, 477 (1944); **37**, No. 11, 1102 (1945). [4] К. Иванов, В. Савинова, Е. Михайлова, ДАН, **25**, 35, 41 (1939). [5] A. Robertson, W. Waters, Trans. Farad. Soc., **42**, 201 (1946). [6] И. Березин, Диссертация, МГУ, 1953. [7] J. Chelton, W. Cox, Ind. Eng. Chem., **45**, No. 2, 395 (1953). [8] S. Kunizawa, H. Yukida, J. Rubber Soc. Japan, **2**, 170 (1930); Chem. Abstr., **25**, 3818 (1931). [9] A. Clifford, Am. Pat., 2109164, 22 X 1932; Chem. Zbl., **2**, 968 (1938); Н. Черножуков, С. Крейн, Окисляемость минеральных масел, 1948. [10] H. Frasch, T. Maxwell, USP, 2354352, 25 VII 1944; Chem. Abstr., **38**, 6562 (1944). [11] R. Moran, W. James, USP, 2162207, 13 VI 1939; Chem. Abstr., **33**, 7553 (1939); V. Kalichewsky, Petroleum Refiner, No. 9, 85 (1949). [12] К. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949. [13] Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954, стр. 150 и 242.