

И. В. БЕРЕЗИН
Е. Т. ДЕНИСОВ
Н. М. ЭМАНУЭЛЬ



КИСЛОРОДНОЕ
ЦИКЛОКЕКСАН

И. В. БЕРЕЗИН, Е. Т. ДЕНИСОВ, Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1 9 6 2

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
<i>Глава I. Цепная теория медленных процессов окисления (реакции с вырожденными разветвлениями)</i>	9
§ 1. Цепной механизм окисления жидких углеводородов	9
§ 2. Применимость метода стационарных концентраций к реакциям жидкофазного окисления	12
§ 3. Кинетические уравнения для накопления продуктов в цепных вырожденно-разветвленных реакциях	17
§ 4. Искусственное инициирование цепей в начальный период медленно развивающихся цепных реакций	28
§ 5. Кинетически-равновесная концентрация промежуточного продукта в цепной реакции	30
§ 6. Теория действия ингибиторов на цепные реакции с вырожденными разветвлениями	32
§ 7. Изменение состава радикалов в ходе реакции окисления	41
<i>Глава II. Основные продукты жидкофазного окисления циклогексана и фазообразование в процессе реакции</i>	48
§ 1. Гидроперекись циклогексила	48
§ 2. Циклогексанон	51
§ 3. Циклогексанол	53
§ 4. Фазообразование в процессе окисления циклогексана	54
§ 5. Продукты глубокого окисления циклогексана	60
§ 6. Изменение объема жидкой фазы вследствие образования продуктов окисления	62
<i>Глава III. Экспериментальные установки для изучения окисления циклогексана в жидкой фазе</i>	65
§ 1. Общие вопросы	65
§ 2. Вопросы взрывобезопасности	67
§ 3. Предотвращение потерь циклогексана с отходящими газами	70
§ 4. Лабораторные установки для окисления циклогексана	71
§ 5. Особенности газового анализа в установках для окисления циклогексана	79
<i>Глава IV. Кинетика некатализируемого окисления циклогексана</i>	83
§ 1. Кинетический и диффузионный режим окисления	83
§ 2. Скорость поглощения кислорода и накопления продуктов реакции	86

§ 3. Кинетическое поведение промежуточных продуктов реакции	93
§ 4. Действие ингибиторов на реакцию окисления циклогексана	96
§ 5. Кинетика окисления циклогексана в стеклянном реакторе	100
§ 6. Влияние температуры на относительный выход продуктов окисления циклогексана	102
Глава V. Кинетика окисления циклогексана в открытых системах	106
§ 1. Основные понятия	106
§ 2. Реактор идеального вытеснения	107
§ 3. Реактор идеального смешения	112
§ 4. Реактор промежуточного типа	119
§ 5. Определение величины параметра диффузии ϕ	123
Глава VI. Последовательность превращения промежуточных продуктов при окислении циклогексана	127
§ 1. Возможные промежуточные реакции при окислении циклогексана	127
§ 2. Метод меченых атомов	128
§ 3. Реакции гидроперекиси циклогексила и пути образования циклогексанола и циклогексанона	130
§ 4. Промежуточные реакции циклогексанола	138
§ 5. Промежуточные реакции циклогексанона	144
§ 6. Окисление адипинового моноальдегида в адипиновую кислоту	153
§ 7. Реакции кислот	164
Глава VII. Катализируемое окисление циклогексана	175
§ 1. Инициирование цепей солевыми катализаторами	175
§ 2. Обрыв цепей на катализаторах с ионами переменной валентности	190
§ 3. Макроскопические стадии в катализируемом окислении углеводородов	197
§ 4. Физико-химические свойства растворов солевых катализаторов в углеводородах	199
§ 5. Катализаторы как регуляторы состава продуктов реакции окисления	203
§ 6. Газовое инициирование процесса окисления циклогексана	211
Глава VIII. Элементарные реакции в механизме окисления циклогексана	223
§ 1. Связь между термохимическими и кинетическими величинами	223
§ 2. Теплоты образования компонентов реакции окисления циклогексана и энергии диссоциации связей	225
§ 3. Зарождение цепей в реакции окисления циклогексана	233
§ 4. Реакция продолжения цепей	235
§ 5. Реакция разветвления цепей	237
§ 6. Реакция обрыва цепей	241
§ 7. Элементарные реакции продолжения цепей с участием промежуточных продуктов и изменение состава свободных радикалов в ходе реакции окисления циклогексана	245
Глава IX. Окисление циклогексана в газовой фазе	254
§ 1. Некаталитическое окисление циклогексана	254
§ 2. Окисление циклогексана в присутствии добавок некоторых веществ	258

§ 3. Газофазное окисление циклогексана на гетерогенных катализаторах	258
§ 4. Сравнение газофазного и жидкофазного окисления циклогексана	261
Глава X. Окисление циклогексана связанным кислородом	264
§ 1. Окисление циклогексана азотной кислотой	264
§ 2. Окисление циклогексана двуокисью азота	266
§ 3. Реакция циклогексана с азотным ангидридом	269
§ 4. Окисление циклогексана хромовым ангидридом и его взаимодействие с хлористым хромилем	272
Глава XI. Некоторые вопросы технологии окисления циклогексана	274
§ 1. Циклогексан как сырье для окисления	274
§ 2. Окисление циклогексана до адипиновой кислоты	277
§ 3. Окисление циклогексана до циклогексанона и циклогексанола	288
§ 4. Перспективы развития способов окисления циклогексана	294



ПРЕДИСЛОВИЕ

Процессы окисления углеводородов занимают в нефтехимии особое положение как весьма эффективный способ одностадийного получения многих важных химических продуктов. Немаловажное значение имеет и то обстоятельство, что благодаря высокому уровню развития современной цепной теории химических реакций разработка технологии этих процессов может вестись на строго научной основе.

Установление оптимального режима осуществления процесса, возможность регулирования соотношения между продуктами с целью придания процессу необходимой селективности, подавление нежелательного глубокого выгорания углеводорода, рациональный выбор способа стимулирования процесса, управление процессом путем изменения условий по его ходу становятся возможными в результате исследования элементарных и макроскопических стадий, изучения кинетики и химизма реакции. Жидкофазное окисление углеводородов протекает при более низких температурах, более «мягко», нежели газофазное окисление тех же веществ. Современная техника лабораторного эксперимента и аппаратурные возможности химических производств таковы, что, применяя более или менее повышенные давления, можно проводить многие реакции на режимах жидкофазного окисления (при температурах и давлениях, близких к критическим).

Среди различных реакций превращения углеводородов в ценные кислородсодержащие продукты окисление циклогексана представляет значительный интерес. Как известно, при жидкофазном окислении циклогексана с высокими выходами образуются циклогексанон и адипиновая кислота — исходные вещества для производства капрона и нейлона.

За последние десять лет в советской и иностранной науч-

ной и патентной литературе появилось много данных по кинетике и химизму этой важной для нефтехимии реакции.

В частности, авторы настоящей монографии в результате более чем десятилетней работы над этими вопросами также опубликовали значительное число работ. Вся кинетическая часть работ базировалась на теории вырожденно-разветвленных цепных реакций акад. Н. Н. Семенова. Значительное внимание было уделено определению последовательности превращений промежуточных продуктов и изучению элементарных реакций. В этих исследованиях широко применялся метод меченых атомов. Были выявлены также разнообразные особенности реакции окисления (неиницированной, катализированной солями металлов переменной валентности, стимулированной газовыми инициаторами и др.). Однако до сих пор не было опубликовано ни одной работы, в которой этот обширный материал был бы обобщен и теоретически рассмотрен с точки зрения закономерностей цепной теории.

Между тем в связи с вводом в действие в ряде стран цехов по окислению циклогексана настоятельно ощущается необходимость в обобщающем труде, посвященном научным основам этого нового нефтехимического производства. Без этого трудно решать задачи дальнейшего усовершенствования производства. Настоящая монография написана с целью восполнить указанный пробел.

Реакция окисления циклогексана представлена в ней как модельная для процессов жидкофазного окисления углеводов и рассматривается в широком аспекте — от элементарных реакций до принципов технологического оформления процесса. Такой диапазон исследований становится типичным для изучения химических реакций, представляющих интерес для практики.

Авторы не сомневаются, что в недалеком будущем в арсенале современной нефтехимической науки появится ряд обобщающих работ, посвященных другим практически важным реакциям окисления. Если данная монография стимулирует появление этих весьма нужных трудов и принесет пользу работающим в области окисления циклогексана, то ее выход в свет будет оправдан.

ГЛАВА I

ЦЕПНАЯ ТЕОРИЯ МЕДЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ (РЕАКЦИИ С ВЫРОЖДЕННЫМИ РАЗВЕТВЛЕНИЯМИ)

§ 1. Цепной механизм окисления жидких углеводородов

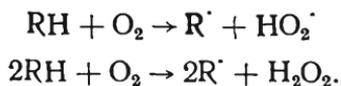
В основе современных представлений о реакциях медленного окисления органических веществ лежат перекисная теория окисления и теория цепных вырожденно-разветвленных реакций. Перекисная теория, сформулированная в 1896—1897 гг. Бахом [1] и Энглером [2], заключается в следующем. Молекула кислорода в своем обычном состоянии пассивна. Активация такой молекулы путем ее разрыва на отдельные атомы энергетически чрезвычайно трудна. Значительно легче активировать молекулу, разорвав в ней лишь одну связь $O=O \rightarrow -O-O-$. Именно такая активация происходит при окислении легко реагирующих веществ, в результате чего образуются перекиси — единственные первичные продукты этой реакции. Это положение перекисной теории было доказано работами целого ряда исследователей (Иванов [3], Рихе [4] и др.), которые доказали образование гидроперекисей при окислении разнообразных углеводородов и установили их строение. Дальнейшее развитие представлений о механизме окисления органических веществ неразрывно связано с теорией цепных реакций. В 1927 г. Бекстром на основании высоких квантовых выходов, установленных им при фотохимическом окислении альдегидов, доказал цепной механизм жидкофазного окисления [5]. Несколько лет спустя акад. Н. Н. Семенов создал теорию разветвленных и вырожденно-разветвленных цепных реакций [6], которая количественно объяснила

особенности кинетики реакций окисления органических веществ молекулярным кислородом.

Когда речь идет об окислении углеводородов, то из трех основных механизмов химических реакций: молекулярного, ионного и радикального (цепного) — последний является энергетически наиболее выгодным. Действительно, молекулярный механизм, т. е. непосредственная реакция между углеводородом и кислородом, нуждается для своего протекания в значительном расслаблении прочных связей C—H (75—100 ккал/моль) и O=O (117 ккал/моль), а следовательно, и в большой энергии активации [7]. Ионный механизм в этих реакциях не имеет места в силу неполярности исходных веществ и большой трудности образования ионов в этих системах. Наиболее выгодным в энергетическом отношении оказывается цепной механизм, при котором каждый образовавшийся в системе свободный радикал приводит к превращению большого числа исходных молекул углеводорода и кислорода в продукты окисления.

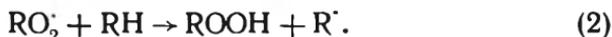
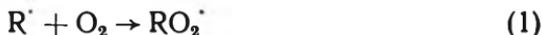
Цепной механизм процессов окисления углеводородов подтверждается большим экспериментальным материалом. Хорошо известно ускоряющее действие на эти реакции добавок веществ, легко распадающихся на свободные радикалы, таких, как перекиси, гидроперекиси, азо-соединения. Автоускорение реакций окисления обусловлено накоплением гидроперекисей, легко распадающихся на свободные радикалы в ходе самого процесса окисления. Характерным признаком цепного механизма является торможение процессов окисления углеводородов ингибиторами, добавляемыми в небольших количествах (фенолами, нафтолами, аминами), что подтверждается многочисленными наблюдениями. Наконец, данные по фотохимическому окислению углеводородов (квантовый выход больше единицы, эффект фотохимического последдействия) не только доказывают цепной механизм окисления углеводородов, но и позволяют определить константы скоростей отдельных элементарных актов.

Как известно, цепная реакция включает в себя акты зарождения, продолжения и обрыва цепей. Зарождение цепей в чистом углеводороде может происходить по реакциям [8]



Образовавшийся радикал R^{\cdot} присоединяет к себе молекулу кислорода, образуя перекисный радикал. В свою очередь RO_2^{\cdot}

реагирует с молекулой углеводорода, образуя гидроперекись и возрождая радикал R:



Реакция $R^{\cdot} + O_2$ идет практически без энергии активации и характеризуется высокой константой скорости. Реакция $RO_2^{\cdot} + RH$ сопровождается разрывом достаточно прочной связи C—H и протекает с энергией активации в несколько ккал/моль [9].

При достаточно длинных цепях скорости реакций (1) и (2) равны, откуда находим отношение

$$\frac{[R^{\cdot}]}{[RO_2^{\cdot}]} = \frac{k_2 [RH]}{k_1 [O_2]} = 10^{-3} \times \\ \times \frac{k_2}{k_1} \ll 1,$$

так как $k_2 \ll k_1$ ($[RH] \approx 10$ моль/л, $[O_2] \approx 0,01$ моль/л при парциальном давлении кислорода в 1 атм).

Гидроперекись, образованная по реакции (2), распадается на свободные радикалы по реакции $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$ (3).

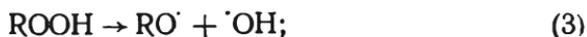
Обрыв цепей в реакциях жидкофазного окисления происходит в результате столкновения двух свободных радикалов и реакции между ними:



Так как $[R^{\cdot}] \ll [RO_2^{\cdot}]$, то цепи обрываются по реакции (6) между двумя перекисными радикалами.

Вырожденное разветвление цепей в реакциях жидкофазного окисления углеводородов обеспечивается гидроперекисью, являющейся первичным молекулярным продуктом реакции. В настоящее время известны три типа реакций, которые приводят к образованию свободных радикалов из гидроперекиси:

мономолекулярный распад гидроперекиси по O—O-связи



бимолекулярный распад гидроперекиси [10]



и реакция гидроперекиси с растворителем [11]



Скорость распада гидроперекиси на радикалы при повышенных температурах значительна. Так, например, в окисляющемся декане при 130° $0,05$ моль/л гидроперекиси распадается на свободные радикалы со скоростью $1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек [9]. Эта скорость намного больше скорости образования цепей в начале реакции ($1,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек) [9]. Другим источником свободных радикалов в реакции окисления могут служить продукты с ослабленными С—Н-связями (альдегиды, кетоны), которые реагируют с кислородом с образованием свободных радикалов.

§ 2. Применимость метода стационарных концентраций к реакциям жидкофазного окисления

При математическом анализе механизма цепных неразветвленных и вырожденно-разветвленных реакций приходится иметь дело с решением одного или нескольких дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций свободных радикалов во времени. Очень часто решение такой задачи можно упростить, положив равными нулю производные от концентраций свободных радикалов по времени (метод стационарных концентраций Боденштейна — Семенова). В этом методе концентрация свободных радикалов рассматривается как кинетически-равновесная, при которой скорость появления свободных радикалов равна скорости их расходования. На самом деле в начальный момент реакции скорость образования свободных радикалов больше скорости их расходования и в течение некоторого периода времени происходит установление стационарной концентрации радикалов. Очень часто этот отрезок времени мал и им можно пренебречь.

Рассмотрим вопрос об установлении стационарной концентрации свободных радикалов в цепной неразветвленной реакции с квадратичным обрывом цепей. Радикалы образуются с постоянной скоростью ω_0 и исчезают со скоростью $k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2$. В начальный момент времени $[\text{RO}_2^\cdot] = 0$, в ходе реак-

ции концентрация свободных радикалов стремится к постоянной величине

$$[\text{RO}_2^*]_c = \sqrt{\frac{\omega_0}{k_6}},$$

изменение которой во времени описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d[\text{RO}_2^*]}{dt} = \omega_0 - k_6 [\text{RO}_2^*]^2.$$

Введем безразмерные переменные

$$\xi = \frac{[\text{RO}_2^*]}{[\text{RO}_2^*]_c} = \frac{[\text{RO}_2^*]}{\sqrt{\omega_0 k_6^{-1}}};$$

$$\tau = t \sqrt{k_6 \omega_0}.$$

Эта замена означает, что в качестве масштаба измерения интересующих нас величин (концентрация $[\text{RO}_2^*]$ и время) мы выбираем значение стационарной концентрации радикалов

$[\text{RO}_2^*]_c$ и величину $(k_6 \omega_0)^{-\frac{1}{2}} = t_{11}$, равную времени жизни радикалов $[\text{RO}_2^*]$ при их стационарной концентрации. Интегрируя уравнение

$$\frac{d\xi}{d\tau} = 1 - \xi^2$$

при начальных условиях $\xi = 0$ и $\tau = 0$, получаем

$$\xi = \frac{e^{2\tau} - 1}{e^{2\tau} + 1}. \quad (1, 1)$$

Изменение ξ во времени показано на рис. 1. С ростом τ ξ стремится к единице. Установление стационарной концентрации радикалов приводит к некоторому самоускорению реакции, вызванному ростом $[\text{RO}_2^*]$. Скорость окисления равна

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2^*].$$

Константа k_2 относится к реакции $\text{RO}_2^* + \text{RH}$.

Перейдя к безразмерным переменным $\xi, \tau, \eta = \frac{k_6 [\text{P}]}{k_2 [\text{RH}]}$, получаем

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \xi = \frac{e^{2\tau} - 1}{e^{2\tau} + 1},$$

$$\eta = \ln(e^{2\tau} + 1) - \tau - \ln 2.$$

Изменение η во времени (при $\tau \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow \tau - \ln 2$) показано на рис. 1.

Можно считать, что стационарная концентрация радикалов практически устанавливается при $\tau=1$, когда

$$\xi = \frac{e^2 - 1}{e^2 + 1} = 0,76.$$

Она устанавливается тем быстрее, чем больше k_6 и ω_0 , так как $\tau = \frac{t}{t_{\text{ц}}}$, $t_{\text{ц}} = (k_6 \omega_0)^{-\frac{1}{2}}$. Константа k_6 изменяется в пределах от 10^8 до 10^4 моль/л·сек, поэтому при

$$\omega_0 = 10^{-7} \text{ моль/л·сек} \quad t_{\text{ц}} = 0,3 - 30 \text{ сек};$$

$$\omega_0 = 10^{-8} \text{ моль/л·сек} \quad t_{\text{ц}} = 1 - 100 \text{ сек};$$

$$\omega_0 = 10^{-9} \text{ моль/л·сек} \quad t_{\text{ц}} = 3 - 300 \text{ сек}.$$

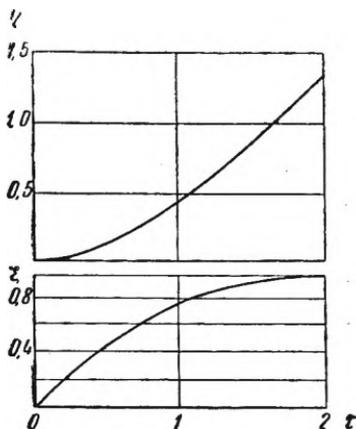


Рис. 1. Установление стационарной концентрации радикалов в цепной разветвленной реакции:

вверху — кинетическая кривая накопления продуктов реакции η , построенная по формуле (1,2); внизу — изменение относительной концентрации ξ радикалов во времени, построенное по формуле (1,1)

В периоде установления стационарной концентрации радикалов происходит ускорение реакции (см. рис. 1). Измеряя на опыте период ускорения, можно определить среднее время жизни свободного радикала и величину константы k_6 , если известна скорость зарождения цепей ω_0 .

Вопрос об установлении стационарной концентрации свободных радикалов в вырожденно-разветвленной цепной реакции несколько сложнее. Дело в том, что скорость появления свободных радикалов в таких реакциях растет во времени, и это необходимо учитывать. Пусть в ходе реакции окисления накапливается гидроперекись P , которая распадается на свободные радикалы со скоростью $k_3[P]$. Накопление P во времени будет описываться системой из двух дифференциальных урав-

цепей, которую можно решить только методом численного интегрирования ($n = [\text{RO}_2]$):

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + k_3[\text{P}] - k_6 n^2,$$

$$\frac{dP}{dt} = k_2 n [\text{RH}].$$

В работе [12] показано, что при очень малых значениях ω_0 (10^{-10} моль/л·сек и меньше) период установления стационарной концентрации радикалов весьма продолжителен. Рассмотрим вопрос об установлении стационарной концентрации радикалов в реакции окисления несколько упрощенно. В начале окисления свободные радикалы образуются со скоростью ω_0 , период установления стационарной концентрации радикалов при такой скорости инициирования равен

$$t_{\text{и}} = (k_6 \omega_0)^{-\frac{1}{2}}.$$

Образующаяся гидроперекись также иницирует цепи; поэтому необходимо оценить тот вклад, который она вносит в скорость зарождения цепей на протяжении периода установления стационарной концентрации свободных радикалов. Если этот вклад невелик по сравнению с ω_0 , то реакцию окисления на протяжении периода установления стационарной концентрации радикалов можно рассматривать как цепную неразветвленную, что весьма облегчает математическое решение задачи о кинетике цепной вырожденно-разветвленной реакции с учетом установления стационарности процесса. За время

$t_{\text{и}} = (k_6 \omega_0)^{-\frac{1}{2}}$ только за счет ω_0 появится следующее количество радикалов:

$$\omega_0 t_{\text{и}} = \left(\frac{\omega_0}{k_6} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Накопившаяся гидроперекись за это же время образует $k_3 \int_0^{t_{\text{и}}} [\text{ROOH}] dt$ радикалов.

Реакцию можно рассматривать как цепную неразветвленную в течение времени $t_{\text{и}}$, если

$$\left(\frac{\omega_0}{k_6} \right)^{\frac{1}{2}} > k_3 \int_0^{t_{\text{и}}} [\text{ROOH}] dt.$$

В первом приближении можно считать, что концентрация свободных радикалов в течение t_u растет линейно (см. рис. 1)

$$n = \alpha t \text{ при } n = \left(\frac{\omega_0}{k_6} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad t = t_u = (k_6 \omega_0)^{-\frac{1}{2}},$$

следовательно, $\alpha = \omega_0$; $n = \omega_0 t$.

Количество гидроперекиси, образовавшейся за время t ($t \ll \ll t_u$), равно

$$[\text{ROOH}] = \int_0^{t_u} k_2 [\text{RH}] n dt = \frac{1}{2} k_2 [\text{RH}] \omega_0 t^2.$$

Эта гидроперекись образует за время t_u следующее количество радикалов

$$k_3 \int_0^{t_u} [\text{ROOH}] dt = \frac{k_2 k_3 [\text{RH}] \omega_0}{2} \int_0^{t_u} t^2 dt = \frac{k_2 k_3 [\text{RH}] \omega_0}{6 (k_6 \omega_0)^{3/2}}.$$

Подставляя это выражение в неравенство (I, 3), получаем

$$\omega_0 > \frac{k_2 k_3 [\text{RH}]}{6 k_e}.$$

При соблюдении этого неравенства реакцию можно мысленно разбить на две стадии: стадию установления стационарной концентрации радикалов, когда скорость образования свободных радикалов

$$\omega_i \approx \omega_0, \quad \frac{dn}{dt} > 0,$$

и стадию стационарного протекания реакции, когда

$$\frac{dn}{dt} = 0, \quad \text{а } \omega_i > \omega_0.$$

Накопление гидроперекиси в такой реакции можно описать одним уравнением

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] n = k_2 [\text{RH}] n_c \xi$$

или в безразмерных переменных

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 2(\omega_0 + \pi)^{\frac{1}{2}} (e^{a\tau} - 1) (e^{a\tau} + 1)^{-1}.$$

После интегрирования получаем

$$\pi = [F(\tau)]^2 + 2F(\tau) \sqrt{\omega_0}$$

$$F(\tau) = \frac{2}{a} \ln(e^{a\tau} + 1) - \tau - \frac{2}{a} \ln 2.$$

$$\pi = \frac{[P]}{[RH]}; \quad \tau = \frac{1}{2} k_2 \sqrt{\frac{k_3 [RH]}{k_6}} t;$$

$$a = \frac{4k_6}{k_2} \sqrt{\frac{\omega_0}{k_3 [RH]}}.$$

Вид кривых π при различных значениях параметра a показан на рис. 2. Чем меньше a , тем медленнее устанавливается стационарная концентрация радикалов.

В развившейся реакции окисления концентрация свободных радикалов растет, так как увеличивается скорость их образования по мере накопления гидроперекиси. Однако концентрация радикалов все время остается кинетически-равновесной, потому что за время жизни свободного радикала скорость инициирования цепей увеличивается очень незначительно; иными словами, скорость образования свободных радикалов в развившейся реакции окисления растет настолько медленно, что концентрация радикалов практически оказывается кинетически-равновесной.

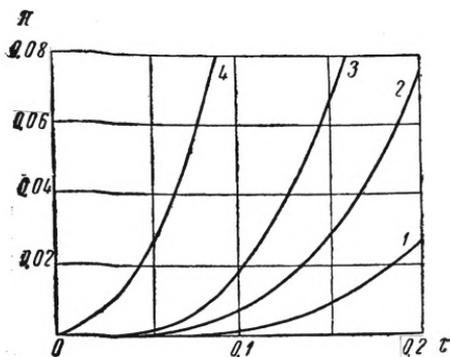


Рис. 2. Теоретические кинетические кривые образования перекиси в реакции окисления с учетом установления стационарной концентрации радикалов. Рассчитаны по формуле (1,4) для значений $a = 5$ (кривая 1), 10(2), 20(3), 100(4)

§ 3. Кинетические уравнения для накопления продуктов в цепных вырожденно-разветвленных реакциях

Образующиеся при окислении углеводородов молекулярные продукты (гидроперекиси, спирты, кетоны) неизбежно

подвергаются дальнейшим превращениям. Это обстоятельство сказывается на кинетике процесса окисления. Теоретически вопрос о кинетике накопления промежуточного продукта в цепной реакции с вырожденными разветвлениями был рассмотрен Н. С. Ениколопяном для случая линейного обрыва цепей [13]. Кинетические уравнения для реакций с квадратным обрывом цепей были рассмотрены в работах [14]. Реальные процессы окисления весьма сложны по своему низму, в них принимают участие разнообразные молекулярные продукты и различные свободные радикалы. Теоретическое рассмотрение таких сложных реакций необходимо начинать с простых кинетических моделей, в которых принимают во внимание главные особенности рассматриваемого процесса. Следовательно, кинетическая модель реакции ставит собой упрощенную схему механизма процесса, выявляющую главные черты исследуемого класса реакций. Если выбранная модель правильно отражает механизм группы реакций, то должно наблюдаться соответствие между кинетикой реальных процессов и кинетическими кривыми, полученными путем расчета. Использование кинетических моделей при изучении химических реакций помогает все же не изучить их механизм, сопоставить выводы теории с опытом, установить общие закономерности для изучаемых реакций.

Наиболее простой моделью, позволяющей проанализировать основные черты цепных реакций с вырожденным разветвлением, является реакция

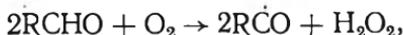
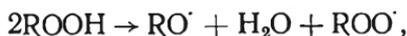


исходное вещество RH цепным путем превращается в конечный продукт P , который обуславливает вырожденное разветвление цепей.

Рассмотрим кинетические уравнения, описывающие течение промежуточного продукта в цепном вырожденном разветвленном процессе при различных механизмах вырожденного разветвления цепей, обрыва цепей и расходования P .

1. Механизм вырожденного разветвления цепей. Промежуточный продукт может распадаться на свободные радикалы мономолекулярно, как например $RO_2 \rightarrow RO + \cdot OH$, по реакции с исходным веществом RH : $RO_2 + RH \rightarrow RO + R + H_2O$, по реакции с кислородом $R + O_2 \rightarrow RCO + HO_2$. Все эти реакции с точки зрения P в зарождении цепей можно выразить схемой: $P \xrightarrow{k_{11}} P$.
 Скорость зарождения цепей по такой реакции $k_{11}[P]$.

Свободные радикалы могут образовываться по реакции с участием двух молекул P, например



т. е. в общем виде по реакции



Кроме вырожденно-разветвленных и просто разветвленных реакций, наблюдаются также процессы с образованием цепей по механизму [16]



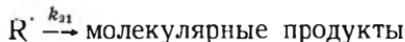
В этом случае

$$\omega_i = k_{13} [\text{P}] n, \quad (\text{I}, 4)$$

где n — концентрация свободных радикалов.

Такая же зависимость получается и при разветвлении цепей на лабильном продукте P', который образуется из P цепным путем. В этом случае $[\text{P}'] \sim [\text{P}]n$ и $\omega_i \sim [\text{P}'] \sim [\text{P}]n$.

2. Обрыв в цепей. Цепи могут обрываться в результате реакций свободных радикалов со стенкой сосуда или с молекулами ингибитора (линейно)



и по реакции радикалов друг с другом (квадратично)



3. Расходование промежуточного продукта осуществляется в реакции окисления или цепным путем по схеме



с константой скорости k_{11} , или нецепным путем (без участия свободных радикалов), например по мономолекулярной реакции



с константой скорости k_m .

Наиболее простыми будут модели цепных вырожденно-разветвленных реакций, в которых каждый процесс (иницирование цепей, их обрыв и расходование P) представлен только одной элементарной реакцией.

Выведем уравнение для накопления Р в таких моделях. Механизм каждой модели можно сокращенно записать в виде двух цифр и буквы (i, j, ζ) или (i, j, m), где i — номер реакции вырожденного разветвления (1-я реакция первого порядка, 2-я реакция второго порядка, 3-я реакция типа $R + P$), j — номер реакции обрыва цепей (1 — линейный обрыв, 2 — квадратичный обрыв), буква ζ означает цепной распад Р, m — молекулярный распад. В качестве примера рассмотрим модель 1, 2, ζ .

Скорость накопления Р в такой реакции равна

$$\frac{d[P]}{dt} = k[RH]n - k_{\zeta}[P]n.$$

Строго говоря, скорость накопления Р равна

$$\frac{d[P]}{dt} = k[RH]n - k_{\zeta}[P]n - k_{11}[P],$$

но при достаточно длинных цепях (20 и более звеньев)

$$k_{11} < k_{\zeta}n = k_{\zeta} \sqrt{\frac{k_{11}[P]}{k_{22}}} \text{ и членом } k_{11}[P] \text{ можно пренебречь.}$$

Концентрация радикалов предполагается стационарной и равна

$$n = \sqrt{\frac{k_{11}[P]}{k_{22}}}.$$

Введем безразмерные переменные

$$\pi = \frac{[P]}{[RH]}; \quad \tau = k_{\zeta} \sqrt{\frac{k_{11}\pi_p [RH]}{k_{22}}} t; \quad \pi_p = \frac{k}{k_{\zeta}},$$

откуда

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_p} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \pi = \pi_p \left(\frac{e^{\tau} - 1}{e^{\tau} + 1} \right)^2. \quad (1, 5)$$

В табл. 1 представлены результаты такого анализа всех возможных моделей. Везде $\pi = \frac{[P]}{[RH]}$; ω_0 — безразмерная постоянная скорость зарождения цепей. В тех случаях, когда ω_0 оказывала влияние только на начальную скорость накопления Р, она заменялась через λ_0 — начальную добавку Р, равносильную по своей способности инициировать цепи. Такая замена правомочна для $\omega_0 \ll \pi_p$.

Таблица 1

Типы кинетических уравнений для накопления промежуточного продукта в цепных реакциях с вырожденными разветвлениями

Механизм	Уравнение и формула	Рисунки
1. (1, 2, ω)	$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_p} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \pi = \pi_p \left(\frac{e^\tau - 1}{e^\tau + 1} \right)^2$	3
2. (2, 2, ω) 3. (3, 2, ω) 4. (1, 1, ω)	$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \frac{\pi}{\pi_p}; \quad \pi = \frac{\pi_p}{B e^{-\tau} + 1}$ $B = \frac{\pi_p - \pi_0}{\pi_0}$	4
5. (2, 1, ω)	$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_p} \right)^2$ $\ln \frac{\pi (\pi_p - \pi_0)}{\pi_0 (\pi_p - \pi)} + \frac{\pi_p}{\pi_0} - \frac{\pi_p}{\pi} = \tau$	5
6. (3, 1, ω)	$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{\pi_p - \pi}{\pi_p \beta - \pi} \omega_0; \quad \beta = k_{21}/k_{13} [P]_p; \quad \omega_0 = \frac{\omega_0}{k_{13} [RH]^2}$ <p>1) $\beta > 1$; $(\beta - 1) \ln \frac{\pi_p}{\pi_p - \pi} + \frac{\pi}{\pi_p} = \frac{\omega_0}{\pi_p} \tau$</p> <p>2) $\beta = 1$; $\pi = \omega_0 \tau$</p> <p>3) $\beta < 1$; $(1 - \beta) \ln \frac{\pi_p - \pi}{\pi_p} + \frac{\pi}{\pi_p} = \frac{\omega_0}{\pi_p} \tau$</p>	6
7. (1, 2, ω)	$\frac{d\pi}{d\tau} = 2 (\sqrt{\pi_p \pi} - \pi); \quad \pi_p = \frac{k^2 k_{11} [RH]}{k_m^2 k_{22}}$ $\pi = \pi_p (1 - e^{-\tau})^2$	7
8. (2, 2, ω)	$\frac{d\pi}{d\tau} = \sqrt{\pi^2 + \omega_0} - \gamma \pi; \quad \gamma = \frac{k_m \sqrt{k_{22}}}{k [RH] \sqrt{k_{12}}}$ <p>1) $\gamma < 1$; $\pi \approx \left\{ \frac{\omega_0}{2(1-\gamma)} (e^{2(1-\gamma)\tau} - 1) \right\}^{\frac{1}{2}}$</p> <p>2) $\gamma = 1$; $\pi \approx \sqrt{\omega_0 \tau}$</p> <p>3) $\gamma > 1$; $\pi \approx \left\{ \frac{\omega_0}{\gamma^2 - 1} (1 - e^{-2(\gamma-1)\tau}) \right\}^{\frac{1}{2}}$</p>	8

Механизм	Уравнение и формула	Рисунки
9. (3, 2, м)	$\frac{d\pi}{d\tau} = \pi + \omega_0 - \gamma\pi; \quad \gamma = \frac{k_M k_{22}}{k k_{13} [\text{RH}]};$	
10. (1, 1, м)	$1) \gamma < 1; \quad \pi = \frac{\omega_0}{1-\gamma} (e^{(1-\gamma)\tau} - 1); \quad \gamma = \frac{k_M k_{21}}{2k k_{11} [\text{RH}]}$ $2) \gamma = 1; \quad \pi = \omega_0 \tau$ $3) \gamma > 1; \quad \pi = \frac{\omega_0}{\gamma-1} (1 - e^{-(\gamma-1)\tau})$	9
11. (2, 1, м)	$\frac{d\pi}{d\tau} = \pi^2 + \omega_0 - \gamma\pi; \quad \gamma = \frac{k_M k_{21}}{2k k_{12} [\text{RH}]^2}; \quad \omega_0 = \frac{\omega_0}{2k_{12} [\text{RH}]^2}$ $1) \gamma^2 < 4\omega_0; \quad \arctg \frac{2\pi-\gamma}{\sqrt{4\omega_0-\gamma^2}} + \arctg \frac{\gamma}{\sqrt{4\omega_0-\gamma^2}} = \frac{\gamma}{2} \tau$ $2) \gamma^2 = 4\omega_0; \quad \pi_p = \frac{\gamma}{2}; \quad \pi = \frac{\pi_p^2 \tau}{1 + \pi_p \tau}$ $3) \gamma^2 > 4\omega_0; \quad \pi_p = \frac{\gamma-a}{2}; \quad \pi = \pi_p \frac{1-e^{a\tau}}{A-e^{a\tau}}$ $a = \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0}; \quad A = \frac{\gamma-a}{\gamma+a}$	10
12. (3, 1, м)	$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{\omega_0}{\beta - \pi} - \gamma\pi; \quad \beta = k_{21}/k_{13} [\text{RH}]$ $\gamma = k_M/k [\text{RH}]$ $1) \gamma < \frac{4\omega_0}{\beta^2}; \quad b^2 = \frac{4\omega_0}{\gamma\beta^2} - 1$ $\frac{1}{2} \ln \frac{1+b^2}{b^2 + (1-2\pi/\beta)^2} + \arctg \frac{1}{b} - \arctg \frac{1-2\pi/\beta}{b} = \gamma\tau$ $2) \gamma = \frac{4\omega_0}{\beta^2}; \quad \pi_p = \frac{\beta}{2}; \quad \ln \left(1 - \frac{\pi}{\pi_p} \right) + \frac{\pi/\pi_p}{1-\pi/\pi_p} = \gamma\tau$ $3) \gamma > \frac{4\omega_0}{\beta^2}; \quad \pi_p \approx \frac{\omega_0}{\gamma\beta^2}; \quad \pi = \pi_p (1 - e^{-\gamma\tau})$ $\pi_p = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4\omega_0}{\gamma\beta^2}} \right\}$	11

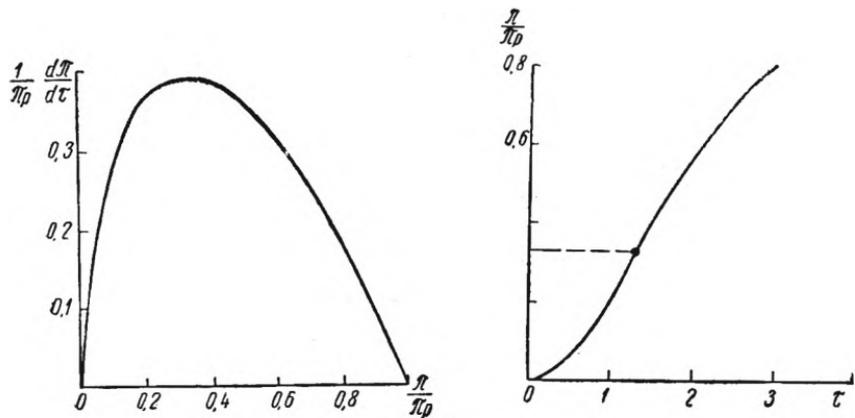


Рис. 3

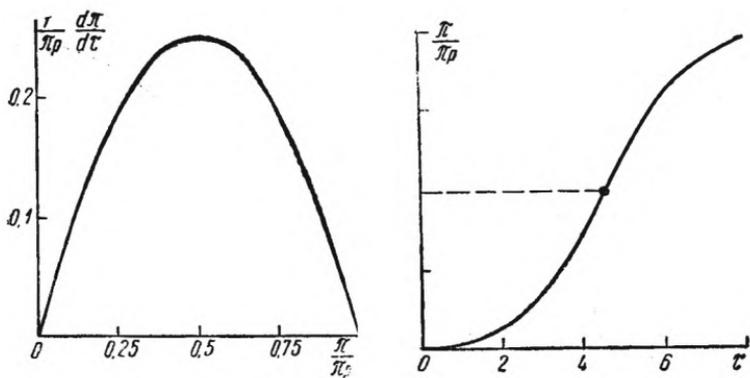


Рис. 4

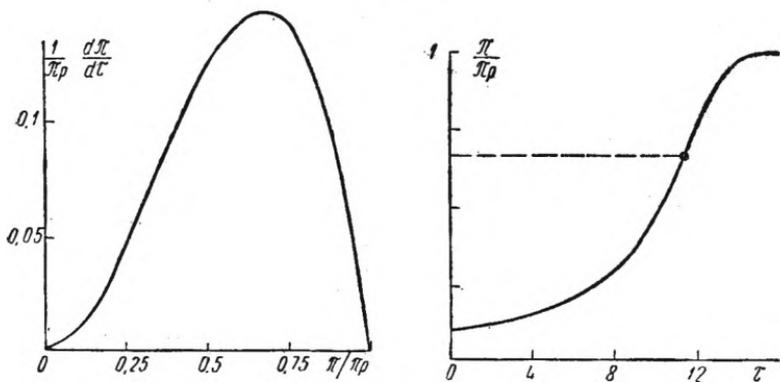


Рис. 5

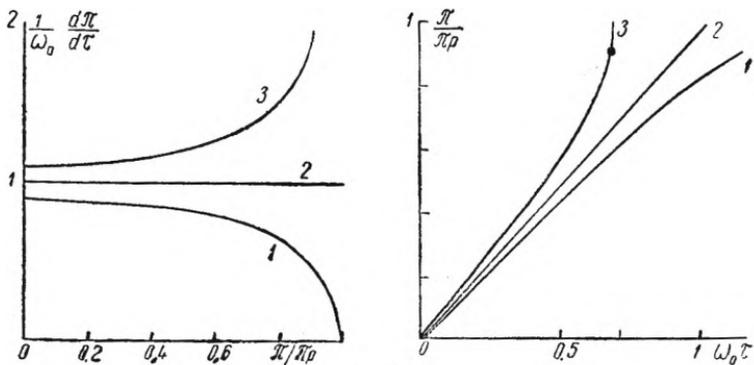


Рис. 6

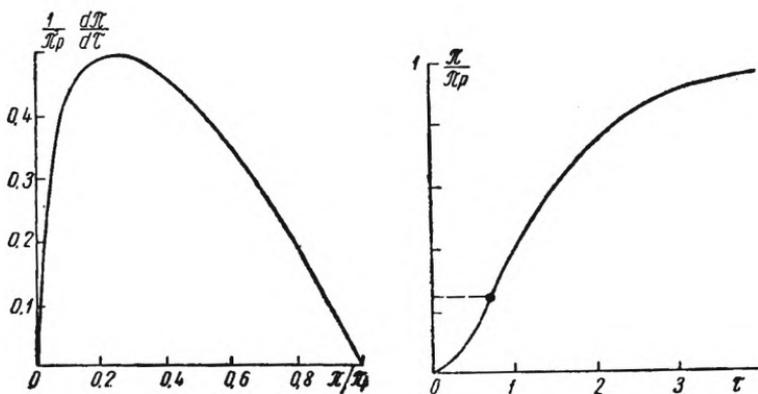


Рис. 7

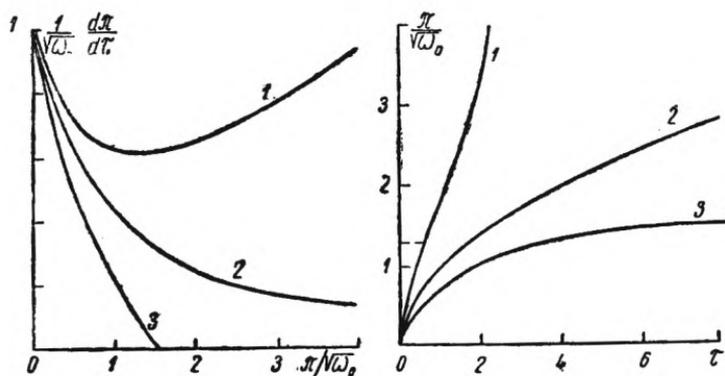


Рис. 8

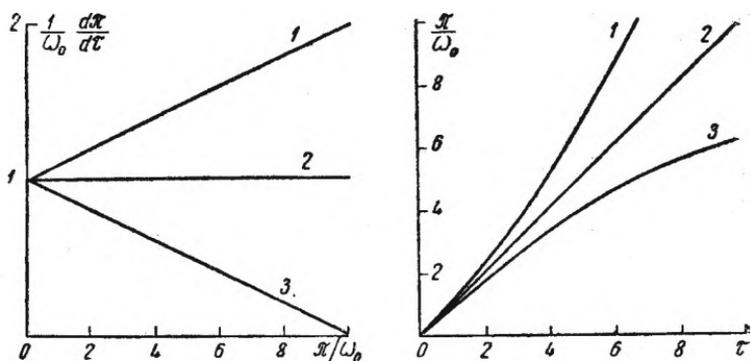


Рис. 9

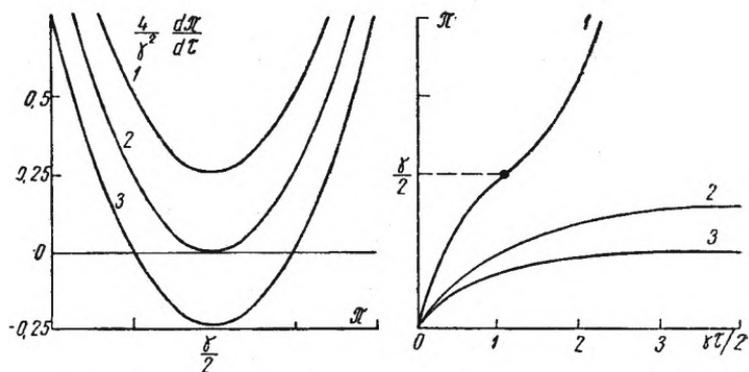


Рис. 10

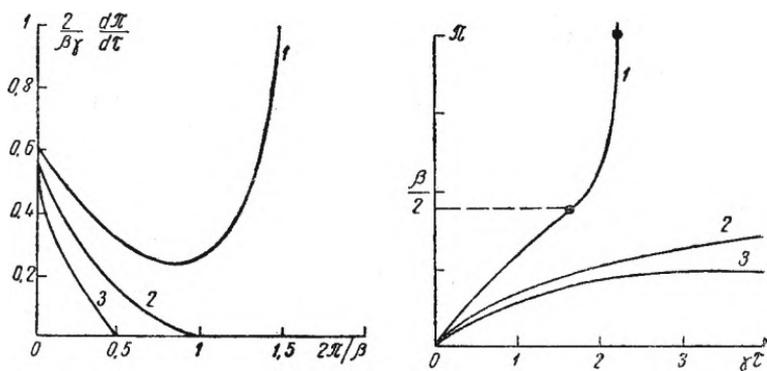


Рис. 11

При цепном механизме расходования P во всех случаях, кроме модели 6, занимающей особое место, кинетика накопления промежуточного продукта имеет следующие общие свойства. В реакции существует кинетически-равновесный предел накопления P , к которому стремится его концентрация. Этот предел равен $[P]_p = \frac{k}{k_{11}}[RH]$ и не зависит ни от механизма вырожденного разветвления цепей, ни от ω_0 . Во всех случаях реакция является самоподдерживающимся процессом: достаточно ввести в систему небольшое количество P , и процесс будет развиваться самостоятельно, не нуждаясь в постороннем инициировании цепей. Математически это выражается в том, что $\frac{d\pi}{d\tau}$ как функция от π всегда положительна для $0 < \pi_0 < \pi_p$, даже в случае $\omega_0 = 0$. Кинетическая кривая накопления π во всех случаях имеет S-образный вид. Скорость накопления для моделей 1—5 можно выразить одной общей формулой

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \left(\frac{\pi}{\pi_p} \right)^m,$$

где $m = \frac{1}{2}, 1, 2$.

Модель 6 представляет особый случай цепной разветвленной реакции с разветвлением цепей на P . Если кинетический коэффициент обрыва цепей больше коэффициента их разветвления в ходе всей реакции ($k_{21} > k_{13}[P]_p$), то процесс носит стационарный характер. В обратном случае при достижении такой концентрации P , когда $k_{21} = k_{13}[P]_p$, процесс переходит в цепной разветвленный (на рисунке этот момент отмечен точкой).

Интересные результаты дает рассмотрение моделей с нецепным расходованием P . Среди них только одна модель — 1, 2, m — дает привычную S-образную кинетическую кривую накопления P , концентрация которого стремится к своему равновесному пределу. Во всех остальных моделях (8—12) кинетика накопления P зависит от соотношения констант скоростей расходования и образования промежуточного продукта. Если k_m достаточно мала, так что цепное образование P в течение всей реакции преобладает над его распадом, то π непрерывно растет (π_p отсутствует), процесс накопления P носит само развивающийся нестационарный характер. Интересно отметить, что кинетическая кривая накопления P в этом случае в моделях (2, 2, m), (2, 1, m), (3, 1, m) имеет вид «обратного» S $\left(\frac{d\pi}{d\tau} \right.$ сначала уменьшается, а затем растет).

Если скорость распада P велика, то π стремится в ходе реакции к π_p , которое зависит от ω_0 . В таких случаях процесс не является самоподдерживающимся; он нуждается в постороннем инициировании цепей. При $\omega_0=0$ P , введенный вначале в систему, расходуется и процесс затухает. Скорость накопления P в таких случаях постепенно уменьшается

$$\frac{d\pi}{d\tau} < \left(\frac{d\pi}{d\tau} \right)_{\tau=0}.$$

Модель (2, 1, m) интересна тем, что при $\omega_0=0$ небольшие добавки P ($\pi_0 < \frac{\gamma}{2}$) приводят к затуханию процесса; наоборот, достаточно большая добавка P ($\pi_0 > \frac{\gamma}{2}$) приводит к саморазвивающейся нестационарной реакции. Разветвление цепей на промежуточном продукте (модель 3, 1, m) приводит при непрерывном росте P к цепному взрыву при $\beta=\pi$. Сравнивая теорию с опытом, следует иметь в виду, что рост π соответствует росту P только при небольших глубинах превращения; по мере расходования RH наступает такой момент, когда P тоже начинает уменьшаться, в то время как $\pi = \frac{[P]}{[RH]}$ продолжает расти. Из рассмотренных примеров видно, что кинетические закономерности цепных вырожденно-разветвленных реакций весьма разнообразны в зависимости от их механизма.

Кинетика образования конечного продукта. В качестве примера рассмотрим реакцию, в которой промежуточный продукт цепным путем превращается в конечный продукт K . Вещество P распадается на радикалы мономолекулярно, цепи обрываются квадратично. Скорость образования конечного продукта в такой реакции равна

$$\frac{d[K]}{dt} = k_{11}[P]n = k_{11}[P] \left(\frac{k_{11}[P]}{k_{22}} \right)^{1/2}$$

или в безразмерных переменных $\xi = \frac{[K]}{[RH]}$ и

$$\tau = k_{11} \sqrt{\frac{k_{11}[RH]}{k_{22}}} t$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \pi \left(\frac{\pi}{\pi_p} \right)^{1/2} = \pi_p \left(\frac{e^\tau - 1}{e^\tau + 1} \right)^3,$$

$$\xi = \pi_p \left\{ \tau + 2 \ln \frac{e^\tau + 1}{2e^\tau} + 4 \frac{e^\tau}{(e^\tau + 1)^2} - 1 \right\}.$$

При малых τ , когда $\pi \approx \frac{1}{4} \pi_p \tau^2$,

$$\frac{d\xi}{d\tau} \approx \frac{1}{8} \pi_p \tau^3; \quad \xi = \frac{1}{32} \pi_p \tau^4.$$

Когда τ велико, то $e^\tau \gg 1$,

$$\xi \approx \pi_p (\tau - 2 \ln 2 - 1) = \pi_p (\tau - 2,4),$$

т. е. при больших τ концентрация конечного продукта растет линейно.

§ 4. Искусственное инициирование цепей в начальный период медленно развивающихся цепных реакций

Замечательной особенностью цепных реакций с вырожденными разветвлениями, как вообще цепных разветвленных процессов, является их способность к саморазвитию. Достаточно ничтожной скорости зарождения цепей вначале, чтобы в дальнейшем процесс развивался и протекал со значительной скоростью. Это связано с тем, что образующиеся молекулярные продукты ускоряют инициирование цепей, а следовательно, и весь процесс окисления. В развившейся реакции жидкофазного окисления скорость образования свободных радикалов за счет продуктов реакции намного больше скорости зарождения активных центров из исходного вещества ($\omega_0 \ll \ll k[P]$), так что ω_0 не определяет скорость развившегося процесса. Однако в самом начале реакции, когда продукты, обеспечивающие вырожденное разветвление цепей, отсутствуют, скорость развития процесса существенно зависит от величины ω_0 — чем больше ω_0 , тем быстрее развивается реакция. Основываясь на этой особенности цепных реакций с вырожденными разветвлениями, Н. М. Эмануэль [17, 18] предложил новые способы стимулирования таких реакций путем создания высокой скорости инициирования цепей в начальный период окисления, используя для этой цели проникающее излучение и газовые инициаторы. Создание в течение начального периода времени значительной скорости инициирования цепей ω_0 позволяет быстро развиться процессу окисления.

Рассмотрим теоретически вопрос о начальном стимулировании процессов окисления. Пусть промежуточный продукт, мономолекулярно распадающийся на свободные радикалы,

образуется и расходуется цепным путем. При стационарном протекании процесса и малой величине ω_0 кинетика накопления P описывается формулой (1, 5). Если постоянная скорость инициирования цепей достаточно велика, то

$$\pi = \pi_p \left\{ (1 + \omega_0) \left(\frac{C e^{\sqrt{1 + \omega_0} \tau} - 1}{C e^{\sqrt{1 + \omega_0} \tau} + 1} \right)^2 - \omega_0 \right\} \quad (1, 6)$$

$$C = \frac{\sqrt{1 + \omega_0} + \sqrt{\omega_0}}{\sqrt{1 + \omega_0} - \sqrt{\omega_0}}.$$

На рис. 12 показаны кинетические кривые накопления P при большой ($\omega_0=1$, кривая 2) и малой ($\omega_0=0$, кривая 1) скорости инициирования цепей. Начальное стимулирование реакций окисления заключается прежде всего в создании большой скорости инициирования цепей в начальный период времени τ_1 , после чего искусственное инициирование цепей прекращается. В этом случае кинетическая кривая накопления P описывается формулой

$$\pi = \pi_p \left(\frac{B e^{\tau - \tau_1} - 1}{B e^{\tau - \tau_1} + 1} \right)^2; \quad (1, 7)$$

$$B = \frac{1 + \sqrt{\frac{\pi_1}{\pi_p}}}{1 - \sqrt{\frac{\pi_1}{\pi_p}}}$$

при $\tau > \tau_1$.

и формулой (1, 6) при $\tau < \tau_1$. Из рис. 12 видно, что при $\omega_0=1$ прекращение искусственного инициирования цепей вызывает некоторое замедление накопления промежуточного продукта. Однако чем позднее прекращается искусственное инициирование цепей, тем это слабее сказывается на кинетике реакции. Можно установить соотношение между ω_0 и концентрацией промежуточного продукта P , когда прекращение инициирования практи-

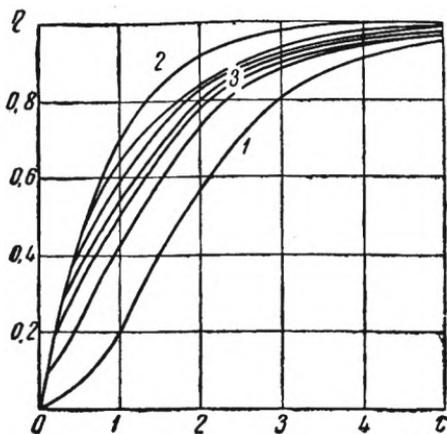


Рис. 12. Искусственное инициирование цепей в цепной вырожденно-разветвленной реакции. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта:

1 — без инициирования (формула (1,5)); 2 — при инициировании в течение всей реакции (формула (1,6)); 3 — при начальном инициировании (формулы (1,6) и (1,7))

чески не скажется на скорости окисления углеводорода. При искусственном иницировании цепей скорость окисления пропорциональна $\sqrt{\omega_0 + k_{11} [P]}$, а после прекращения его — $\sqrt{k_{11} [P]}$.

Допустим, что методы анализа позволяют определить изменение скорости, равное 5% и более. Прекращение иницирования практически не будет заметно, если

$$\sqrt{\frac{\omega_0 + k_{11} [P]}{k_{11} [P]}} \ll 1,05$$

или $\omega_0 \ll 0,1k_{11}P$, т. е. искусственное иницирование цепей можно без ущерба для протекания реакции прекратить, если скорость иницирования составляет не более 10% от скорости вырожденного разветвления.

При очень малой начальной скорости иницирования цепей реакция окисления протекает с большим периодом индукции, обусловленным установлением стационарной концентрации радикалов. В таких случаях создание непродолжительного начального иницирования цепей весьма сильно сокращает период индукции [12].

§ 5. Кинетически-равновесная концентрация промежуточного продукта в цепной реакции

Вопрос о максимальных концентрациях молекулярных промежуточных продуктов в медленно развивающихся цепных реакциях представляет значительный теоретический и практический интерес. Теоретически этот вопрос рассматривался Н. С. Ениколопяном [13]. Для жидкофазного окисления углеводородов наиболее характерны образование и расходование промежуточного продукта цепным путем. Целесообразно рассмотреть именно этот случай. Остановимся на вопросе изменения концентрации промежуточного продукта в реакции при различных начальных добавках этого продукта в исходный углеводород. Промежуточный продукт обеспечивает вырожденное разветвление цепей, распадаясь на свободные радикалы по реакции первого порядка, поэтому в присутствии Р постоянную скорость иницирования цепей можно не учитывать, так как $\omega_0 \ll \pi_0$. При квадратичном обрыве цепей скорость накопления Р в безразмерных переменных равна

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \sqrt{\frac{\pi}{\pi_p}}.$$

Интегрируя это уравнение при начальных условиях $\pi = \pi_0$, $\tau = 0$, получим следующие формулы:

$$1. \quad \pi = \pi_p \left(\frac{Be^\tau - 1}{Be^\tau + 1} \right)^2, \quad B = \frac{1 + \sqrt{\frac{\pi_0}{\pi_p}}}{1 - \sqrt{\frac{\pi_0}{\pi_p}}} \quad (\text{для } \pi_0 < \pi_p). \quad (I, 8)$$

В этом случае концентрация Р растет в ходе реакции, стремясь к $[P]_p$.

2. $\pi = \pi_0 = \pi_p$ (концентрация Р остается постоянной, если промежуточный продукт введен в количестве, равном его кинетически-равновесной концентрации).

$$3. \quad \pi = \pi_p \left(\frac{Be^\tau + 1}{Be^\tau - 1} \right)^2, \quad B = \frac{\sqrt{\frac{\pi_0}{\pi_p}} - 1}{\sqrt{\frac{\pi_0}{\pi_p}} + 1} \quad (\text{для } \pi_0 > \pi_p). \quad (I, 9)$$

В этом случае (случай больших добавок промежуточного продукта) концентрация Р уменьшается в ходе реакции, стремясь к величине $[P]_p$.

На рис. 13 показаны кривые $\pi = f(\tau)$ при различных π_0 . Таким образом, какое бы количество промежуточного продукта ни ввести в исходное окисляющееся вещество, в процессе реакции устанавливается всегда одна и та же кинетически-равновесная концентрация этого продукта. Аналогичная картина получается в том случае, если промежуточный продукт расходуется нецелесообразным путем.

Кинетически-равновесная концентрация промежуточного продукта в реакции зависит от условий ее проведения и прежде всего от температуры. Если промежуточный продукт обра-

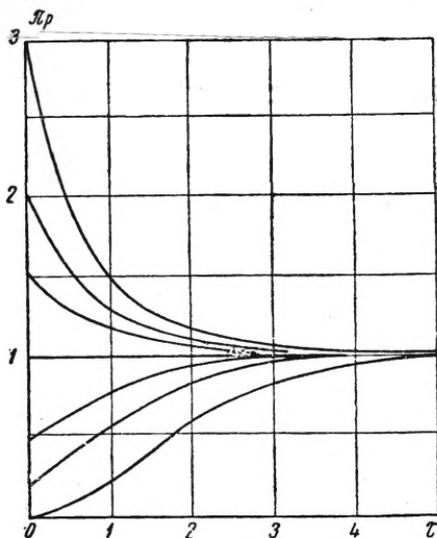


Рис. 13. Теоретические кривые накопления промежуточного продукта, введенного в исходный углеводород, построенные по формулам (I,8) и (I,9) для различных π_0

зуется и расходуется цепным путем, то его кинетически-равновесная (максимальная) концентрация $[P]_p = [RH] \frac{k}{k_{11}}$. Очень часто промежуточный продукт (гидроперекись, спирт, кетон) имеет более слабые С—Н-связи, нежели исходный углеводород. Поэтому энергия активации E реакции $ROO\cdot + RH$ больше, чем энергия активации E_{11} реакции $ROO\cdot + P$, и $\Delta E = E - E_{11} > 0$ и $[P]_p = [RH] \text{const} e^{-\Delta E/RT}$ растет с повышением температуры.

§ 6. Теория действия ингибиторов на цепные реакции с вырожденными разветвлениями

Торможение реакций окисления небольшими добавками некоторых веществ — ингибиторов или антиокислителей — хорошо известно и широко применяется на практике. Действие ингибиторов на цепные реакции в общих чертах заключается в том, что молекулы этих веществ реагируют с активными свободными радикалами, заменяют их на малоактивные радикалы и таким образом тормозят цепной процесс.

Молекула ингибитора InH может вступить с перекисным радикалом в реакцию обмена



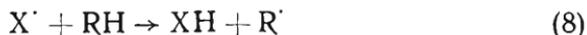
в результате которой активный $RO_2\cdot$ заменяется на неактивный радикал $In\cdot$. Реакции такого типа, по-видимому, протекают при торможении окисления фенолами. Возможен и другой тип реакции — присоединение



Такая реакция, вероятно, протекает при торможении аминами [19]. В обоих случаях имеет место процесс



где $X\cdot$ — свободный радикал, менее активный, нежели $ROO\cdot$. Вообще говоря, радикал X может реагировать с углеводородом RH , возрождая перекисный радикал:



Если образующийся из ингибитора радикал X' неактивен и реакция (8) практически не имеет места, то мы имеем дело с сильным ингибитором, введение которого в достаточно большой концентрации может сколько угодно сильно тормозить цепную реакцию. Если радикал X' достаточно активен для того, чтобы продолжать цепь, то ингибитор слабый. Даже если ввести в реагирующую систему большое количество слабого ингибитора, реакция все равно будет протекать с некоторой скоростью вследствие участия радикалов X' в продолжении цепи [20]. Количественным критерием силы ингибитора следует считать отношение констант $\frac{k_8}{k_2}$ (k_2 относится к реакции

$RO_2 + RH$). Когда это отношение больше 0,1, то ингибитор слабый, если оно меньше 0,01 — ингибитор сильный. Тормозящее действие ингибитора зависит не только от того, насколько неактивны образующиеся из него радикалы, но и от того, насколько активен сам ингибитор, насколько быстро его молекулы реагируют со свободными радикалами по реакции (7). Чем больше константа скорости k_7 , тем сильнее торможение реакции. Если в одну и ту же реакцию вводить в одинаковых концентрациях различные ингибиторы, то торможение процесса будет тем эффективнее, чем больше k_7 . Поэтому для сильных ингибиторов целесообразно ввести понятие об эффективности их действия на цепную реакцию. Относительную эффективность действия двух ингибиторов можно характеризовать

отношением их констант $\frac{k_7'}{k_7}$. В табл. 2 приведены величины констант k_7 для фенольных ингибиторов в реакции окисления тетралина [21].

Таким образом, тормозящее действие ингибитора зависит от двух обстоятельств: от того, насколько неактивны образующиеся из него радикалы (чем меньше их активность, тем сильнее тормозит ингибитор) и насколько активен сам ингибитор в реакции со свободными радикалами (чем активнее ингибитор, тем эффективней его использование в качестве тормозящего агента).

Вопрос о тормозящем действии малоэффективного сильного ингибитора при его введении по ходу реакции был рассмотрен в работе Д. Г. Кнорре [22]. В присутствии ингибитора часть радикалов RO_2 заменяется на радикалы X' . Обозначим общую концентрацию радикалов через $n = [RO_2'] + [X']$ и допустим для простоты расчета, что RO_2 и X' радикалы рекомби-

Таблица 2

Эффективность фенольных ингибиторов в реакции окисления тетралина

Заместитель в феноле и его положение	$\frac{k_1}{k_1'}$	$\frac{k_1}{k_2}$	$k_1, \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$
<i>n</i> -NO ₂	0,016	52	1,4 · 10 ³
<i>n</i> -COOH	0,016	52	1,4 · 10 ³
(H)	0,025	83	2,2 · 10 ³
<i>n</i> -CH ₃	0,088	291	7,8 · 10 ³
<i>n</i> -C(CH ₃) ₃	0,139	464	1,25 · 10 ⁴
<i>n</i> -CH ₂ OC ₆ H ₅	0,515	1710	4,6 · 10 ⁴
<i>n</i> -O(CH ₂) ₃ CH ₃	0,70	2330	6,3 · 10 ⁴
<i>n</i> -OH	1,66	5540	1,5 · 10 ⁵
<i>m</i> -CH ₃	0,058	193	5,2 · 10 ³
<i>o</i> -CH ₃	0,156	522	1,4 · 10 ⁴
<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	0,236	787	2,1 · 10 ⁴
3,5-Диметил	0,163	545	1,5 · 10 ⁴
2,3-Диметил	0,177	591	1,6 · 10 ⁴
3,4-Диметил	0,209	697	1,9 · 10 ⁴
2,4-Ди- <i>трет</i> -бутил	0,43	1430	3,9 · 10 ⁴
2,4-Диметил	0,40	1310	5,3 · 10 ⁴
2- <i>Трет</i> -бутил, 4-метил	0,50	1660	4,5 · 10 ⁴
4- <i>Трет</i> -бутил, 2-метил	0,48	1580	4,3 · 10 ⁴
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил	0,29	967	2,6 · 10 ⁴
2,6-Диметил	0,33	1110	3,0 · 10 ⁴
2- <i>Трет</i> -бутил, 6-метил	0,44	1450	3,9 · 10 ⁴
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутил	0,43	1430	3,9 · 10 ⁴
α -Нафтол	1,18	3950	1,1 · 10 ⁵
β -Нафтол	0,25	830	2,2 · 10 ⁴
2-Бутил- <i>трет</i> , 4,6-диметил	1,00	3320	9 · 10 ⁴

нируют с одинаковой скоростью. Тогда при стационарном процессе

$$\frac{d[\text{RO}_2^*]}{dt} = k_3 [\text{P}] - k_7 [\text{InH}] [\text{RO}_2^*] - k_8 [\text{RO}_2^*] n = 0,$$

$$n = \sqrt{\frac{k_3 [\text{P}]}{k_8}} \quad \text{и} \quad [\text{RO}_2^*] = \frac{k_3 [\text{P}]}{k_7 [\text{InH}] + \sqrt{k_3 k_8} [\text{P}]}$$

и для скорости накопления продукта окисления Р получаем уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{\pi}{\beta + \sqrt{\pi}}, \quad (\text{I}, 10)$$

где

$$\pi = \frac{[\text{P}]}{[\text{RH}]}; \quad \tau = k_2 \sqrt{\frac{k_3 [\text{P}]}{k_6}} t; \quad \beta = \frac{k_7 [\text{InH}]}{\sqrt{k_3 k_8} [\text{RH}]}$$

Если ингибитора введено много, так что его расходом можно пренебречь, то $\beta = \text{const}$, и изменение π во времени будет описываться формулой

$$\beta \ln \frac{\pi}{\pi_1} + 2(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi_1}) = \tau - \tau_1; \quad (\text{I}, 11)$$

τ_1 — момент времени введения ингибитора.

В отсутствие ингибитора π выражается уравнением

$$\pi = \frac{1}{4} \tau^2 + \sqrt{\pi_0} \tau + \pi_0$$

или $\pi = \frac{1}{4} \tau^2$, если π_0 очень мало.

На рис. 14 показан ход кривых π во времени при введении ингибиторов разной эффективности в различные моменты времени развития реакции. Из рисунка видно, что чем позднее введен ингибитор, тем слабее его тормозящее действие. К такому же выводу можно прийти, анализируя дифференциальное уравнение (I, 10). Обрыв цепей на ингибиторе характеризуется постоянным членом β , а квадратичный обрыв цепей — величиной $\sqrt{\pi}$, которая растет в ходе реакции. В результате этого доля цепей, обрывающихся на ингибиторе, уменьшается по мере развития реакции. Для примера положим $\beta = 0,1$, тогда при $\pi = 10^{-4}$ на ингибиторе обрывается 90% цепей, при $\pi = 10^{-2} = 50$, при $\pi = 0,1$ — только 25, а при $\pi = 0,3$ — всего 15%. Если ингибитор весьма эффективен, т. е. $\beta > \sqrt{\pi}$ в течение всего процесса, то введение ингибитора в любой момент

развития реакции приводит к ее остановке. Это обстоятельство используется для изучения механизма реакций окисления [23, 9]. В большинстве случаев одна молекула ингибитора приводит к гибели двух свободных радикалов [24]. Сильный эффективный ингибитор тормозит реакцию до тех пор, пока не израсходуется. Зная период торможения t_n и концентрацию введенного ингибитора, можно определить скорость инициирования цепей

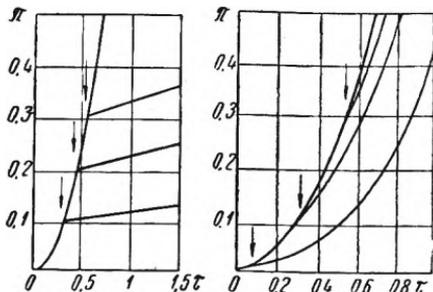
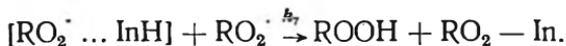
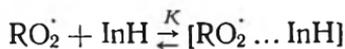


Рис. 14. Действие ингибиторов на цепную вырожденно-разветвленную реакцию: слева—сильного эффективного ($\beta=20$); справа—сильного малоэффективного ($\beta=1$)
Кривые построены по формулам (I,11) и (I,10)

$$w_i = \frac{2 [InH]_0}{t_n}$$

Вводя ингибитор в различные моменты протекания реакции, удается проследить изменение скорости появления свободных радикалов в процессе реакции. Наряду с этим ингибирование по ходу реакции дает возможность сделать выводы о характере образования и расходования отдельных продуктов в идущей реакции.

В этой связи целесообразно рассмотреть вопрос о кинетике накопления промежуточного продукта при введении ингибитора с учетом расходования последнего. Рассмотрим механизм ингибирования, изложенный в работе [24]:



Скорость обрыва цепей на ингибиторе равна

$$k_7 [RO_2^{\cdot}] [InH \dots RO_2^{\cdot}] = k_7 K [InH] [RO_2^{\cdot}]^2,$$

а скорость расходования ингибитора ($k_7 K = k_7'$)

$$-\frac{d[InH]}{dt} = \frac{1}{2} k_7' [InH] [RO_2^{\cdot}]^2 = \frac{1}{2} k_7' [InH] \frac{k_3 [P]}{k_6 + k_7' [InH]}.$$

Пусть промежуточный продукт образуется и расходуется цепным путем, обеспечивая вырожденное разветвление цепей по

реакции 1-го порядка. Кинетическая кривая накопления такого продукта будет описываться формулой (I,5). После введения ингибитора для описания кинетической кривой Р необходимо решить совместно два уравнения:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \sqrt{\frac{\pi}{\pi_p (1 + \sigma)}}$$

и

$$-\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{\gamma\pi}{\pi_p (1 + \sigma)},$$

где

$$\sigma = \frac{k_7' [\text{InH}]}{k_8},$$

а

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{k_7'}{k_2} \sqrt{\frac{\pi_p k_3 [\text{RH}]}{k_6}}.$$

Остальные обозначения те же, что в формуле (I, 5).

В случае введения эффективного ингибитора ($\sigma_0 \gg 1$) можно сделать два упрощения: положить $1 + \sigma \approx \sigma$, что справедливо для большей части периода торможения, и рассматривать концентрацию промежуточного продукта в течение периода торможения постоянной.

Тогда

$$-\frac{d\sigma}{d\tau} = \gamma \frac{\pi_1}{\pi_p} \text{ и } \sigma = \sigma_0 - \gamma \frac{\pi_1}{\pi_p} (\tau - \tau_1);$$

π_1 — концентрация π во время введения ингибитора в момент τ_1 . Ингибирование заканчивается в момент времени, когда $\sigma = 0$, т. е. при

$$\tau_2 = \frac{\sigma_0 \pi_p + \gamma \pi_1 \tau_1}{\gamma \pi_1}.$$

Интегрируя уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (\pi_p - \pi) \sqrt{\frac{\pi}{\pi_p (1 + \sigma_0)' - \gamma \pi_1 \tau + \gamma \pi_1 \tau_1}}$$

в пределах от $\tau = \tau_1$ до $\tau = \tau_2$, получим

$$\pi = \pi_p \left(\frac{Be^{-x} - 1}{Be^{-x} + 1} \right)^2,$$

где

$$B = \frac{\sqrt{\pi_p} + \sqrt{\pi_1}}{\sqrt{\pi_p} - \sqrt{\pi_1}} e^{\frac{2}{\alpha} \sqrt{1+\sigma_0}}, \quad (I, 11)$$

$$x = \frac{2}{\alpha} \sqrt{1 + \sigma_0 + \alpha\tau_1 - \alpha\tau} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\gamma\pi_1}{\pi_p}.$$

Начиная с $\tau = \tau_2$, π описывается формулой

$$\pi = \pi_p \left(\frac{B'e^{\tau-\tau_2} - 1}{B'e^{\tau-\tau_2} + 1} \right)^2; \quad B' = Be^{-\frac{2}{\alpha}}. \quad (I, 12)$$

На рис. 15 показаны кинетические кривые накопления промежуточного продукта без введения и после введения сильного эффективного ингибитора в различные моменты развития процесса. На рисунке отчетливо видно, что введение ингибитора приводит на некоторый отрезок времени к остановке реакции. Период торможения при введении одного и того же количества ингибитора тем меньше, чем позднее он введен в реакцию. Можно показать, что аналогичное изменение происходит и в кинетике накопления конечного продукта, образующегося цепным путем при введении ингибитора по ходу реакции.

Иная картина получается для цепной вырожденно-разветвленной реакции, где промежуточный продукт расходуется нецепным путем. Кинетическая кривая накопления такого продукта в неингибированной реакции описывается формулой

$$\pi = \pi_p (1 - e^{-\tau})^2.$$

При введении ингибитора в момент $\tau = \tau_1$ кинетическая кривая $\pi = f(\tau)$ будет выражаться системой из двух дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 2 \left(\sqrt{\frac{\pi\pi_p}{1+\sigma}} - \pi \right),$$

$$-\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{\gamma\sigma\pi}{1+\sigma}, \quad \tau = \frac{1}{2} k_M t; \quad (I, 13)$$

π и σ — те же, что и в предыдущем случае.

Совместное решение этих уравнений методом численного интегрирования приводит к результату, показанному на рис. 16. Как видно из рисунка, после введения ингибитора наблюдается уменьшение концентрации промежуточного продукта в течение периода торможения. Таким образом, вводя ингибитор в развившуюся реакцию и следя за кинетикой на-

копления промежуточного продукта, можно установить механизм расходования этого продукта в реакции.

Перейдем к рассмотрению вопроса о действии слабых ингибиторов на цепную вырожденно-разветвленную реакцию.

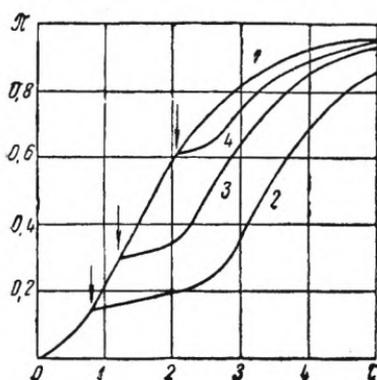


Рис. 15. Теоретическая кинетическая кривая накопления промежуточного продукта, расходующегося цепным путем:

1 — без введения ингибитора; 2—4—после введения ингибитора. Кривые рассчитаны по формулам (I,11) и (I,12);

$$\frac{\gamma}{\sigma_0} = 333$$

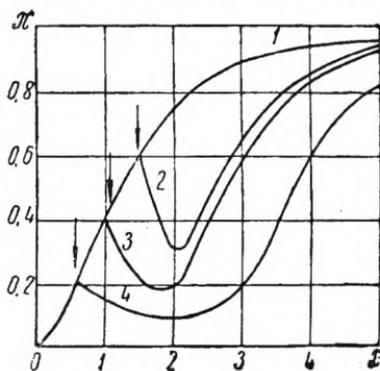


Рис. 16. Теоретические кинетические кривые промежуточного продукта, расходующегося не-цепным путем:

1 — без ингибитора; 2—4 — после введения ингибитора. Кривые рассчитаны по формуле (I,13) при $\sigma_0=50$ и $\gamma=100$

Слабый ингибитор, реагируя с перекисными радикалами, дает радикалы X^{\cdot} , которые менее активны, нежели RO_2^{\cdot} , но участвуют в продолжении цепи. Поэтому скорость окисления RH в присутствии слабого ингибитора равна

$$-\frac{d[RH]}{dt} = (k_2[RO_2^{\cdot}] + k_8[X^{\cdot}])[RH].$$

Предполагая, что радикалы X^{\cdot} рекомбинируют так же быстро, как RO_2^{\cdot} получаем

$$\frac{d[X^{\cdot}]}{dt} = k_7[InH][RO_2^{\cdot}] - k_8[RH][X^{\cdot}] - k_8[X^{\cdot}]n = 0.$$

При достаточно длинных цепях последним членом в этом уравнении можно пренебречь, так как $k_8[RH] \gg k_8n$, и получить простое соотношение между концентрациями X^{\cdot} и RO_2^{\cdot}

$$\frac{[X^{\cdot}]}{[RO_2^{\cdot}]} = \frac{k_7[InH]}{k_8[RH]}.$$

Общая концентрация свободных радикалов в системе равна

$$n = [\text{RO}_2\cdot] + [\text{X}\cdot] = \sqrt{\frac{k_3 [\text{P}]}{k_6}}$$

После подстановки этих выражений в формулу для скорости расходования исходного вещества находим

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] n \varepsilon = \varepsilon k_2 [\text{RH}] \sqrt{\frac{k_3 [\text{P}]}{k_6}},$$

где

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{k_7 [\text{InH}]}{k_2 [\text{RH}]}}{1 + \frac{k_7 [\text{InH}]}{k_8 [\text{RH}]}}$$

и по своему смыслу показывает, во сколько раз уменьшается скорость реакции вследствие введения ингибитора. В безразмерных переменных уравнение принимает вид

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \varepsilon \sqrt{\pi}.$$

Интегрируя его при начальных условиях $\pi = \pi_1$ при $\tau = \tau_1$ (момент введения ингибитора), получаем формулу

$$\pi = \frac{\varepsilon^2 (\tau - \tau_1)^2}{4} + \varepsilon (\tau - \tau_1) \sqrt{\pi_1} + \pi_1. \quad (\text{I, 14})$$

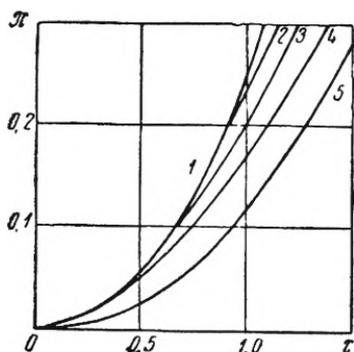


Рис. 17. Теоретические кинетические кривые накопления гидроперекиси: 1—без ингибитора; 2—5—при введении слабого ингибитора; $\varepsilon=0,7$, формула (I,14)

На рис. 17 показан ход кривых $\pi = f(\tau)$ при введении слабого ингибитора в разные моменты времени от начала реакции. Отчетливо видно, что чем позднее введен ингибитор в реакцию, тем слабее его тормозящее действие.

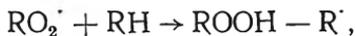
Следовательно, тормозящее действие слабого ингибитора на цепную вырожденно-разветвленную реакцию ослабевает по мере развития реакции. Это обусловлено саморазвивающимся характером реакции окисления. Слабый ингибитор, введенный в начале реакции, тормозит накопление продуктов, раз-

ветвляющих цепи, т. е. снижает темп ускорения реакции; его тормозящее действие отчетливо проявляется кинетически. Развившуюся реакцию ингибитор тормозит лишь в той мере, в какой он задерживает рост цепей, т. е. незначительно. Это свойство отличает цепные вырожденно-разветвленные реакции от цепных неразветвленных реакций, которые, как показал Н. М. Эмануэль [25], одинаково тормозятся при введении ингибитора как в начале реакции, так и в развившийся процесс.

Тормозящее действие одного вещества R_1H на окисление другого R_2H может быть также результатом более быстрого диспропорционирования перекисных радикалов $R_1OO\cdot$ по сравнению с $R_2OO\cdot$. Так, например, небольшие добавки легко окисляющегося тетралина к кумолу тормозят окисление последнего потому, что перекисные радикалы, образующиеся из тетралина, реагируют друг с другом в 700 раз быстрее, нежели перекисные радикалы из кумола [26].

§ 7. Изменение состава радикалов в ходе реакции окисления

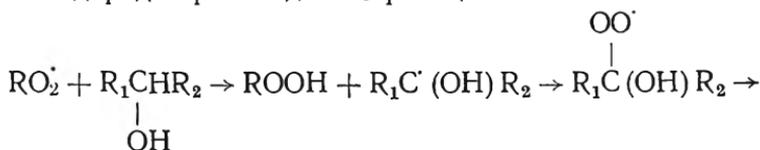
При окислении углеводородов ведущим радикалом является перекисный радикал. Скорость окисления определяется скоростью реакции



т. е. зависит от концентрации и активности радикалов $RO_2\cdot$. По мере накопления продуктов окисления — гидроперекисей, спиртов, кетонов — перекисные радикалы вступают с ними в реакцию. В результате протекания таких реакций молекулярные продукты расходуются, а перекисные радикалы $RO_2\cdot$ заменяются иными свободными радикалами. Например, гидроперекись реагирует, по-видимому, следующим образом:

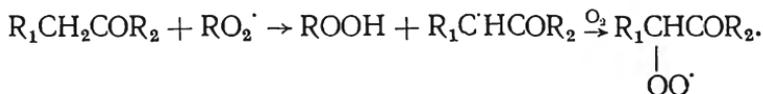


В результате такой реакции вместо радикала $RO_2\cdot$ появляется гидроксильный радикал. Расходование спиртов в окисляющемся углеводороде происходит по реакции





и радикал $RO_2\cdot$ заменяется на радикал $HO_2\cdot$. Реакция $RO_2\cdot$ с кетонами протекает, по-видимому, так:



Таким образом, в развившейся реакции окисления углеводорода мы имеем дело не с одним перекисным радикалом, а с набором различных радикалов, состав которых изменяется в ходе реакции. В общем случае такие радикалы будут отличаться по своей реакционной способности. Следовательно, изменяющийся в ходе реакции состав радикалов должен влиять на скорость окисления исходного вещества [27, 28].

Рассмотрим влияние состава радикалов на скорость окисления в простейшем случае, когда исходное вещество RH цепным путем превращается в промежуточный продукт P , поставляющий в систему радикалы $X\cdot$ по реакции



Радикалы $X\cdot$ реагируют с исходным веществом RH и продуктом P



и



При достаточно длинных цепях и стационарном протекании реакции радикалы $X\cdot$ появляются и исчезают с одной и той же скоростью:

$$k_9 [RO_2\cdot] [P] = k_{10} [X\cdot] [RH].$$

Общая концентрация радикалов $n = [RO_2\cdot] + [X\cdot]$, откуда

$$[X\cdot] = \frac{k_9 [P] n}{k_9 [P] + k_{10} [RH]}; \quad [RO_2\cdot] = \frac{k_{10} [RH] n}{k_9 [P] + k_{10} [RH]}.$$

Скорость цепной реакции равна

$$\begin{aligned} -\frac{d[RH]}{dt} &= k_2 [RO_2\cdot] [RH] + k_9 [X\cdot] [RH] = \\ &= \frac{k_2 k_{10} [RH] + k_9 k_{10} [P]}{k_9 [P] + k_{10} [RH]} [RH] n. \end{aligned}$$

Выражение $k = \frac{k_9 k_{10} [RH] + k_9 k_{10} [P]}{k_9 [P] + k_{10} [RH]}$ представляет собой среднюю константу скорости реакции продолжения цепи, изменяющуюся в ходе реакции от k_2 (при $[P]=0$) до k_{10} (когда $[X'] \gg [RO_2']$).

1. Радикалы X' менее активны, нежели радикалы RO_2' ($k_{10} < k_2$). В этом случае по мере накопления P k в ходе реакции уменьшается.

2. Активность обоих радикалов одинакова. Тогда изменение состава радикалов никак не сказывается на скорости реакции.

3. Радикалы X' более активны, нежели радикалы RO_2' ($k_{10} > k_2$); появление радикалов X' в системе сопровождается ускорением реакции.

Изменение состава радикалов влияет не только на их суммарную активность, но и на общую концентрацию радикалов. В жидкофазном окислении цепи обрываются в результате рекомбинации (или диспропорционирования) радикалов. Каждый вид радикалов характеризуется константой скорости рекомбинации (диспропорционирования). Появление в системе новых радикалов может изменить суммарную скорость квадратичного обрыва цепей и увеличить или уменьшить общую концентрацию радикалов.

Обозначим скорость образования радикалов через w_i , константы скорости рекомбинации радикалов RO_2' — через k_6 , радикалов X' — через k_6' , а реакции $RO_2' + X'$ — через k_6'' . При стационарном режиме реакции

$$w_i = k_6 [RO_2']^2 + k_6' [X']^2 + 2k_6'' [RO_2'] [X'],$$

$$n = \sqrt{\frac{w_i}{k_6} \frac{1 + b\pi}{(1 + \alpha b^2 \pi^2 + 2\beta b\pi)^{\frac{1}{2}}}}$$

$$\alpha = \frac{k_6'}{k_6}; \quad \beta = \frac{k_6''}{k_6}; \quad b = \frac{k_9}{k_{10}}.$$

Если

$$\beta = \sqrt{\alpha}, \quad k_6'' = \sqrt{k_6 k_6'},$$

то

$$n = \sqrt{\frac{w_i}{k_6} \frac{1 + b\pi}{1 + \sqrt{\alpha} b\pi}}.$$

Отношение $\frac{1 + b\pi}{(1 + ab^2\pi^2 + 2\beta b\pi)^{\frac{1}{2}}}$ показывает, во сколько раз изменяется общая концентрация радикалов вследствие изменения их состава. Если радикалы X' реагируют друг с другом быстрее, чем радикалы RO_2 ($\alpha > 1$), то накопление радикалов X' уменьшает общую концентрацию радикалов и замедляет реакцию. Наоборот, если радикалы X' диспропорционируют медленнее ($\alpha < 1$), то их накопление ускоряет реакцию. В целом изменяющийся состав радикалов влияет на скорость реакции двояко: он воздействует на скорость продолжения цепи и на скорость квадратичного обрыва цепей.

Общее выражение для скорости цепной реакции с двумя видами свободных радикалов имеет следующий вид:

$$-\frac{d[RH]}{dt} = (k_2 [RO_2] + k_{10} [X']) [RH] = \frac{k_2 [RH] \sqrt{\omega_I}}{\sqrt{k_6}} \cdot \frac{1 + a\pi}{1 + \sqrt{a} b\pi}.$$

Накопление продукта P, из которого образуются радикалы X, будет замедлять реакцию, если $a < \sqrt{a} \theta$, $a = \frac{k_9}{k_2}$, т.е. $\sqrt{\frac{k'_6}{k_6}} > \frac{k_{10}}{k_2}$ и ускорять ее, если

$$\sqrt{\frac{k'_6}{k_6}} < \frac{k_{10}}{k_2}.$$

Концентрация продукта P в реакции не может превышать некоторой предельной величины; следовательно, доля радикалов X' также не может быть больше величины, которая определяет максимальное воздействие изменяющегося состава радикалов на скорость реакции. Найдем выражение для $[P]_p$, $\frac{d[P]}{dt} = (k_2 [RO_2] + k_{10} [X']) [RH] - (k_9 [RO_2] + k'_{10} [X']) [P]_p = 0$. откуда

$$[P]_p = [RH] \sqrt{\frac{k_2 k_{10}}{k_9 k'_{10}}},$$

где k'_{10} относится к реакции $X' + P$.

Для простоты дальнейших выкладок допустим, что относительная активность радикалов RO_2 и X' одинакова $\left(\frac{k_2}{k_9} = \frac{k_{10}}{k'_{10}}\right)$.

Тогда состав радикалов не будет влиять на величину $[P]_p$, которая равна $[RH] \frac{k_2}{k_9}$; $A = \sqrt{\frac{k_6'}{k_8} \cdot \frac{k_2}{k_{10}}}$. A всегда положительно. Скорость окисления в развившейся реакции равна

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_2 [RH] \sqrt{\frac{\omega_1}{k_8} \cdot \frac{2}{1+A}}$$

Член $\frac{2}{1+A}$ показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции вследствие изменения состава радикалов. Он может изменяться от 2 (когда A очень мало) до сколь угодно малой величины в зависимости от свойств радикала X . Таким образом, накопление продукта P , поставляющего в систему новый вид радикалов, может или ускорить реакцию не более чем в два раза, или замедлить ее сколь угодно сильно. Аналогичный вывод получается и при рассмотрении более общего случая — цепной реакции с несколькими промежуточными продуктами [29]. Такая реакция вследствие изменения состава радикалов может ускориться в ограниченное число раз, максимум в m (m — число промежуточных продуктов, каждый из которых поставляет свой вид свободных радикалов), а замедлиться может сколь угодно сильно — в зависимости от свойств образующихся радикалов. Изменение состава радикалов в большинстве случаев должно приводить к замедлению сложных цепных реакций и является одной из главных причин самоторможения реакций жидкофазного окисления.

Изменение состава радикалов в ходе реакции влияет не только на скорость превращения исходного вещества, но и на концентрации промежуточных продуктов [30], а следовательно, и на скорость вырожденного разветвления цепей, так как она зависит от концентрации некоторых промежуточных продуктов. Это влияние слабое, если продукт образуется и расходуется цепным путем, но оно может быть весьма сильным, если расходование продукта осуществляется нецепным путем. По-видимому, именно воздействие состава радикалов на концентрацию промежуточных продуктов приводит к появлению резких максимумов на кинетических кривых накопления промежуточных продуктов в реакциях окисления.

В целом между продуктами окисления и скоростью превращения исходного вещества существует сложная зависимость. Промежуточный продукт ускоряет реакцию окисления, обеспечивая вырожденное разветвление цепей. Свободные радика-

лы, образующиеся из продуктов, также влияют (в большинстве случаев, по-видимому, замедляют) на скорость реакции. Кроме того, изменяющийся состав радикалов воздействует на соотношение скоростей образования и расходования промежуточного продукта и на концентрацию этого продукта, а следовательно, и на скорость вырожденного разветвления цепей.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I

1. Бах А. Н. О роли перекисей в процессах медленного окисления. ЖРФХО, 29, 373, 1897.
2. Engler C., Wild W. Über die sogenannte Activirung des Sauerstoffs und über Superoxidbildung. Ber., 30, 1669, 1897.
3. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. Гостоптехиздат, М.—Л., 1949.
4. Rieche A. Die Oxydation organischer Verbindungen mit Luft-Sauerstoff. Angew. Chem., 50, 520, 1937.
5. Bäckström H. The chain-reaction theory of negative catalysis. J. Amer. Chem. Soc., 49, 1460, 1927.
6. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Госхимиздат, М., 1934.
7. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958.
8. Денисов Е. Т. Новая реакция зарождения цепей в жидкофазном окислении. ДАН СССР, 130, 1055, 1960.
9. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. О скорости вырожденного разветвления цепи при окислении *n*-декана. ДАН СССР, 123, 123, 1958.
10. V a t e m a n L. Olefin Oxidation. Quart. Rev., 8, 147, 1954.
11. Майзус З. К., Скибида И. П., Эмануэль Н. М. О механизме разветвления цепей в реакции окисления *n*-декана. ДАН СССР, 131, 880, 1960.
12. Кнорре Д. Г., Пикаева В. Л., Эмануэль Н. М. О роли нестационарности процесса при стимулировании вырожденно-разветвленных цепных реакций в жидкой фазе. ДАН СССР, 120, 107, 1958.
13. Ениколопан Н. С. Кинетические уравнения реакций с вырожденными разветвлениями. «Ж. физ. хим.», 30, 769, 1956.
14. Денисов Е. Т. Кинетика катализированного окисления циклогексана с точки зрения цепной теории вырожденных разветвлений. Канд. дис. МГУ, 1956.
15. Кнорре Д. Г., Пикаева В. Л., Эмануэль Н. М. О влиянии скорости зарождения активных центров на кинетику цепных реакций с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей. «Ж. физ. хим.», 33, 2660, 1959.
16. Воеводский В. В., Веденеев В. И. Об одном возможном механизме вырожденных разветвлений в реакциях окисления углеводородов. ДАН СССР, 106, 679, 1956.
17. Эмануэль Н. М. Окисление жидких углеводородов, инициированное газовыми катализаторами в начальный период развития процесса. «Ж. физ. хим.», 30, 847, 1956.
18. Эмануэль Н. М. Стимулирование цепных разветвленных реакций воздействием проникающих излучений в начальный период развития процесса. ДАН СССР, 111, 1286, 1956.

19. Hammond G. S., Boozer C. E., Hamilton C. E., Sen J. N. Air Oxidation of Hydrocarbons. III. Mechanism of Inhibitor Action in Benzene and Chlorobenzene Solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3238, 1955.
20. Денисов Е. Т. Особенности действия ингибиторов на цепные вырожденно-разветвленные реакции. «Ж. физ. хим.», **32**, 99, 1958.
21. Davies D. S., Goldsmith H. L., Gupta A. K., Lester G. R. Radical-capture Agents in Tetralin. Measurement of Relative Efficiencies and Correlation with Structure. *J. Chem. Soc.*, 4926, 1956.
22. Кнорре Д. Г. О некоторых особенностях действия ингибиторов в цепных реакциях с вырожденным разветвлением при квадратичном обрыве цепей. «Ж. физ. хим.», **29**, 1285, 1955.
23. Денисов Е. Т. Изучение окисления циклогексана методом ингибирования по ходу реакции. «Ж. физ. хим.», **33**, 1198, 1959.
24. Boozer C. E., Hammond G. S. Molecular Complex Formation in Free Radical Reactions. *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3861, 1954.
25. Эмануэль Н. М. Макроскопические стадии, особая роль начального периода и механизм действия ингибиторов и положительных катализаторов в цепных реакциях. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, М., 1955.
26. Russel G. The Competitive Oxidation of Cumene and Tetralin. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4583, 1955.
27. Ениколопов Н. С. О роли стабильных промежуточных продуктов в сложных цепных реакциях. *ДАН СССР*, **112**, 93, 1957.
28. Денисов Е. Т. О причинах самоторможения медленно развивающихся цепных реакций. «Ж. физ. хим.», **31**, 1481, 1957.
29. Денисов Е. Т. Изменение состава радикалов в сложной цепной реакции. «Изв. АН СССР», ОХН, 195, 1960.
30. Денисов Е. Т. Причины изменения кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта в ходе цепной реакции. «Изв. АН СССР», ОХН, 2100, 1960.



ГЛАВА II

ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Гидроперекись циклогексила

К главным продуктам окисления циклогексана, образующимся в значительных количествах, следует отнести циклогексанон, циклогексанол, гидроперекись циклогексила, адипиновую кислоту и воду. В значительно меньших количествах получают кислый и средний эфиры циклогексанола и адипиновой кислоты, моноальдегид адипиновой кислоты и его тример, циклогексилформиат, монокарбоновые кислоты (муравьиная, валериановая, капроновая), глутаровая и янтарная кислоты, ϵ -оксиaproновая кислота, 1,2-циклогександиол, газообразные продукты (CO_2 и CO).

В перечень продуктов окисления циклогексана включены лишь те соединения, которые были идентифицированы или о существовании которых получены достоверные косвенные указания. Если судить по характеру протекающих при окислении промежуточных реакций, то весьма вероятным является образование и ряда других соединений. Однако концентрации этих соединений, по-видимому, столь малы, что их выделение и идентификация до настоящего времени не проведены.

Гидроперекись циклогексила является главным первичным промежуточным продуктом реакции окисления циклогексана и впервые была получена именно этим путем. Ее концентрации в окисленном циклогексане достигают 1—2% при проведении реакции в стальных сосудах [1, 2] и 4,3% — при окисле-

нии в реакторе из молибденового стекла [3]. Максимальная концентрация гидроперекиси резко падает, если окисление циклогексана ведется в присутствии солей металлов переменной валентности [4]. Гидроперекись циклогексила, как и большинство гидроперекисей, является слабой кислотой и может в сильнощелочной среде образовывать соли. Это свойство было положено Фаркасом и Пассалья в основу метода выделения ее из смеси продуктов окисления [1]. При добавлении 40%-ного NaOH к окисленному циклогексану осаждается натриевая соль гидроперекиси, из которой гидроперекись может быть выделена действием углекислого газа. Выход гидроперекиси циклогексила при таком выделении составляет 62% от общего содержания перекисей в окисленном циклогексане. При выделении чистой гидроперекиси циклогексила из ее раствора в циклогексане выход составляет 59% [1]. Из этого следует, что основную массу перекисных соединений, содержащихся в исходном окисленном циклогексане, составляет гидроперекись циклогексила. По данным работы [1], эта гидроперекись представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, имеющую $n_D^{25} = 1,4638$, $d_4^{25} = 1,018$. Эти константы хорошо совпадают с константами, найденными для гидроперекиси, полученной синтетически (так как 42—43° при 10 мм; $n_D^{25} = 1,4645$; $d_4^{25} = 1,019$ [5]). Гидроперекись устойчива и может сохраняться в сосудах из молибденового стекла в течение нескольких месяцев.

Количественное определение ее в окисленном циклогексане обычно проводят йодометрически, растворяя навеску или отмеренный объем окисленного углеводорода в смеси (1:1) хлороформа и уксусной кислоты и прибавляя необходимое количество насыщенного раствора KJ в метиловом спирте [6]. Колбы с пробамы необходимо тщательно заполнить углекислым газом или азотом, так как в противном случае результаты анализа получаются завышенными. Титрование выделившегося йода проводят через сутки, если смесь оставляют стоять при комнатной температуре, или через 30 мин, при нагревании проб на водяной бане.

Для определения гидроперекиси циклогексила помимо йодометрической разработана также полярографическая методика анализа [7], благодаря которой возможно проводить определение гидроперекиси циклогексила в присутствии перекиси водорода. На рис. 18 приведена полярограмма раствора 0,8 мг гидроперекиси в 10 мл 0,1 н. KCl (кривая 2). Кривая 3 представляет собой полярограмму того же раствора с добав-

кой 0,02 мл 0,25%-ной перекиси водорода (приблизительно 0,05 мг), а кривая 4 получена после того, как добавленная перекиси водорода была осаждена раствором 1 мг двуокиси титана в 0,1 мл н. соляной кислоты с последующей нейтрализацией кислоты одной каплей 6 н. раствора аммиака. Небольшое понижение концентрации гидроперекиси связано с разбавлением раствора добавляемыми реагентами. Кривая 1 соответствует чистому 0,1 н. раствору KCl.

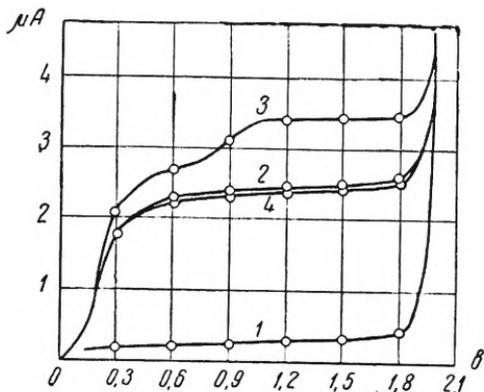


Рис. 18. Полярограмма гидроперекиси циклогексила и ее смесей с перекисью водорода: 1—0,1 н. раствор KCl; 2—0,8 мг $C_6H_{11}OON$ в 10 мл раствора 0,1 н. KCl; 3—раствор 2+0,02 мл 25%-ного раствора H_2O_2 ; 4—раствор 3+раствор 1 мг TiO_2 в 0,1 мл раствора 1 н. KCl+1 капля 6 н. раствора NH_3

Применение полярографической методики для определения гидроперекиси циклогексила в пробах окисленного циклогексана может быть рекомендовано только после специальной отработки метода применительно к особенностям изучаемой системы. Это связано с тем, что кроме гидроперекиси полярографически могут проявляться также и другие продукты окисления, например моноальдегид адипиновой кислоты.

Для определения перекиси может быть рекомендован также метод, основанный на взаимодействии лейко-основания метиленового голубого с перекисями,

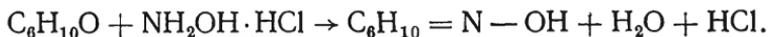
в результате чего образуется окраска, которая фотометрируется на колориметре или спектрофотометре при $\lambda = 645 \text{ м}\mu$ [8]. Молярный коэффициент погашения не зависит от строения анализируемой перекиси, поэтому методика является общей для всех перекисей.

Метод дает хорошие результаты также при анализе на диалкильные перекиси, которые определяются, как правило, с большим трудом. Чувствительность метода очень высокая и составляет приблизительно 10^{-7} г активного кислорода, что в пересчете на гидроперекись циклогексила соответствует приблизительно 10^{-6} г.

§ 2. Циклогексанон

В окисленном циклогексане содержание циклогексанона достигает максимальной концентрации 0,35—0,6 моль/л (в зависимости от температуры и наличия катализатора). Другие кетоны при окислении циклогексана если и образуются, то лишь в весьма незначительных количествах, не превышающих 2—3% от содержания циклогексанона. Это видно из того, что при выделении 2,4-динитрофенилгидразонов из продуктов окисления циклогексана с выходом 97,4% по отношению к общему содержанию в смеси кетонов образуется гидразон циклогексанона [6].

Анализ на циклогексанон в растворе циклогексана может быть проведен различными способами. Хорошие результаты дает метод с использованием солянокислого гидроксилamina [9], с которым циклогексанон взаимодействует в течение двадцати минут на 98—99% [6] по реакции



Выделившийся хлористый водород оттитровывают щелочью по подходящему индикатору. Наиболее часто применяют бромфеноловый синий.

Этот метод, применяемый для анализа проб окисленного циклогексана, страдает тем недостатком, что солянокислый гидроксилamin хотя и медленно, но все же заметно реагирует и с гидроперекисью циклогексила, а это приводит к завышенным данным по содержанию кетона. Зная концентрацию гидроперекиси циклогексила, можно вводить поправку на реакцию перекиси с гидроксилaminом. При этом анализ на циклогексанон может быть проведен с точностью $\pm 10\%$ [6].

Недостатком этого варианта методики является нечеткость перехода цвета индикатора. Поэтому для более точных определений можно рекомендовать замену всех водных растворов на спиртовые, с тем чтобы процесс титрования проводить при температуре -50 — -70° ; в этом случае цветовой переход значительно резче [10].

При высокой концентрации кислот в продуктах окисления циклогексана определение циклогексанона по вышеприведенной методике дает заниженные результаты. Это связано с тем, что соли, образовавшиеся после предварительной нейтрализации кислот, реагируют с HCl, выделяющейся при реакции кетона с гидроксилaminом, и вновь образуют карбоновые кислоты. При рН перехода индикатора эти кислоты оттитровываются не полностью.

Если при анализе проб, содержащих большое количество кислот, точность $\pm 5-7\%$ является недостаточной, то можно рекомендовать замену всех водных растворов на метаноловые (90%-ные) и титрование вести по тимоловому синему до перехода красной окраски в оранжевую (первый переход) или потенциометрически до pH 2,5 [11].

От недостатков гидроксиламинового метода свободен метод Леппина и Клерка [12, 13], основанный на том, что в метиловом спирте при добавках щелочи 2,4-динитрофенилгидразон циклогексанона дает интенсивно окрашенный раствор с максимумом поглощения при 480 $m\mu$, в то время как избыточный 2,4-динитрофенилгидразон в этих условиях почти бесцветен.

Окрашенные растворы колориметрируют на спектрофотометре при длине волн, соответствующей максимуму поглощения, или на фотоколориметре с синим светофильтром. Из отечественных приборов подходят спектрофотометр СФ-4, монохроматор УМ-2 или ФЭК. Точность анализа составляет $\pm 2\%$, минимальная доступная анализу с этой точностью концентрация кетона равна 10^{-6} моль/л.

Быстр и удобен анализ циклогексанона в окисленном циклогексане с использованием спектров поглощения в инфракрасной области [14]. Как и все кетоны, циклогексанон имеет интенсивную полосу поглощения при 1718 cm^{-1} , которая при небольших глубинах окисления не перекрывается полосами поглощения других продуктов и может быть использована для количественного анализа. Поглощение инфракрасной радиации в широком интервале концентраций циклогексанона описывается уравнением Ламберта-Бееера.

Для проведения анализа находят, пользуясь растворами известной концентрации циклогексанона в циклогексане, молярный коэффициент погашения. Величина коэффициента погашения довольно заметно меняется с изменением ширины щели монохроматора и других параметров прибора, но практически не зависит от состава смеси продуктов, растворенных в циклогексане. Точность анализа по этой полосе составляет около $\pm 1-2\%$; минимальная концентрация около 10^{-2} моль/л. При больших глубинах окисления, когда в циклогексане накапливается некоторое количество кислот и эфиров, анализ по карбонильной полосе 1718 cm^{-1} становится затруднительным. В этом случае можно анализировать по полосе 749 cm^{-1} , которая хотя и имеет меньшую интенсивность, однако при значительных концентрациях кетона проявляется достаточно четко и позволяет проводить анализ с точностью $\pm 2-3\%$.

Описанные методы являются наиболее быстрыми и точными из числа предложенных за последнее время. Следует, однако, заметить, что для анализа на циклогексанон может быть использован любой метод анализа на кетонную группу, если остальные продукты окисления не мешают проведению этого анализа.

§ 3. Циклогексанол

В ходе реакции концентрация циклогексанола, как правило, соизмерима с концентрацией циклогексанона. При окислении, катализированном солями тяжелых металлов, в начале реакции концентрация циклогексанола несколько превышает концентрацию циклогексанона [4]. В зависимости от условий максимальная концентрация циклогексанола составляет от 0,2 до 0,4 *моль/л*. Кроме этого соединения, других одноатомных спиртов при окислении циклогексана в заметных количествах не образуется. При выделении 3,5-динитробензоатов из продуктов окисления циклогексана эфир циклогексанола может быть выделен с выходом 93,1 мол. % от содержания спиртов. Учитывая неизбежные потери при выделении, можно считать, что среди спиртовых продуктов циклогексанола содержится не менее 95 мол. % [6].

Для анализа на циклогексанол можно использовать любой подходящий метод количественного определения спиртовых групп. Большинство этих методов основано на ацилировании спиртов ангидридами или хлорангидридами кислот и все они дают точность $\pm 2-5\%$. Если необходимо с достаточной точностью анализировать большое количество проб, то для этой цели наиболее подходящими являются два метода: первый основан на ацилировании циклогексанола 3,5-динитробензоилхлоридом [15], а второй — на использовании спектров поглощения в инфракрасной области [14]. Для определения малых количеств циклогексанола очень хорошие результаты дает метод, основанный на образовании циклогексилнитрита [16], содержание которого затем определяется фотометрированием на спектрофотометре.

3,5-Динитробензоилхлорид количественно реагирует с циклогексанолом в растворе безводного диоксана, содержащего пиридин, при комнатной температуре в течение 15—20 *мин* [15]. Пиридин и диоксан должны быть тщательно очищены от влаги и примесей других веществ; очистка их описана в работах [17, 18]. Таким образом, при проведении анализа нет необходимости в нагревании и могут быть использованы обычные

колбы со стеклянными или корковыми пробками. Эта методика многократно проверялась при анализе окисленного циклогексана. Было установлено, что остальные продукты окисления этого продукта не влияют на точность анализа, которая в среднем составляет $\pm 2\%$.

Анализ на спирт по спектру поглощения в инфракрасной области проводится путем измерения оптической плотности полосы 971 см^{-1} [14]. Коэффициент погашения этой полосы находят заранее, проводя запись спектров растворов спирта в циклогексане известной концентрации. При ширине щели $4,4 \text{ см}^{-1}$ коэффициент равен приблизительно $55 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Ошибка анализа составляет $\pm 2\%$. Методика применима при концентрации циклогексанола $0,02\text{—}0,4 \text{ моль/л}$.

Анализ циклогексанола алкилнитритным методом [16] основан на образовании циклогексилнитрита по реакции



Циклогексилнитрит экстрагируют каким-либо углеводородом и на спектрофотометре СФ-4 при длине волны $345 \text{ м}\mu$ определяют оптическую плотность раствора. По величине этой плотности и графику оптическая плотность — концентрация циклогексанола определяется концентрация циклогексанола в пробе. Алкилнитритным методом можно анализировать циклогексанол при его концентрациях больше 10^{-3} моль/л . Чувствительность метода 10^{-4} моль/л .

§ 4. Фазаобразование в процессе окисления циклогексана

Гидроперекись циклогексила, циклогексанон и циклогексанол являются продуктами, которые образуются с самого начала окисления циклогексана. По мере развития реакции начинают во все возрастающих количествах образовываться продукты вторичных превращений, как промежуточные, так и конечные. Появление этих продуктов обуславливает начало процесса фазаобразования, который наступает обычно при глубине окисления $4\text{—}5\%$. Прежде чем рассмотреть характер других продуктов окисления, следует более подробно осветить вопрос о механизме образования второй фазы, так как только с учетом этого явления возможно правильное понимание закономерностей жидкофазного окисления циклогексана.

Вторая фаза имеет гораздо больший удельный вес, нежели циклогексан. В условиях реакции она отслаивается в виде маслянистого слоя, над которым располагается циклогексановый

слой с растворенными в нем продуктами окисления [19]. Основную массу нижнего слоя составляют нерастворимые в циклогексане адипиновая кислота и вода, которые являются главными продуктами, обуславливающими процесс фазообразования.

Качественный состав продуктов углеводородного (верхнего) и водно-кислотного (нижнего) слоев приблизительно одинаков. Характерной особенностью углеводородного слоя является почти полное отсутствие в нем адипиновой кислоты, для нижнего характерно отсутствие гидроперекиси циклогексана. Схемы идентификации продуктов как верхнего, так и нижнего слоев совпадают, за исключением отдельных деталей. На рис. 19 приведена схема разделения продуктов верхнего слоя. Для этой цели прежде всего отгоняют избыточный циклогексан, причем с ним перегоняется основная масса муравьиной кислоты, являющейся одним из продуктов окисления. Остаток растворяют в эфире. Эфирный раствор подвергают дальнейшей обработке согласно схеме. Наибольшую трудность представляет выделение и разделение дикарбоновых кислот, ϵ -оксипропановой и δ -формилвалериановой; последняя может образовывать тример, обладающий кислотной функцией. Выделение может быть произведено осторожным упариванием в вакууме остатка, содержащего эти продукты, и растворением их в спирте. Неорганические соли при этом остаются в осадке, а из вытяжки после испарения спирта получается смесь кислот. Их разделение проводят хроматографически, путем молекулярной дистилляции или другим подходящим способом. Особое внимание следует обращать на подкисление содовой вытяжки, которое можно производить по конго красному или, еще лучше, измеряя рН потенциометрически. Нейтрализация проводится до рН, равного 2,5—3, при котором все органические кислоты находятся в свободном состоянии и нет избытка серной кислоты. Избыток последней приводит к гидролизу сложных эфиров при перегонке с паром.

Количественный состав продуктов углеводородного слоя в известной степени изменяется в зависимости от температуры и глубины окисления, но для главных продуктов — гидроперекиси циклогексана, циклогексанола и циклогексанона — он более или менее постоянен. Кроме этих продуктов, в углеводородном слое содержатся капроновая и валериановая кислоты, кислый и средний эфиры циклогексанола и адипиновой кислоты. Состав продуктов углеводородного слоя (при комнатной температуре), полученного в результате 5-часового окисления циклогексана при 141°, показан в табл. 3 [19].

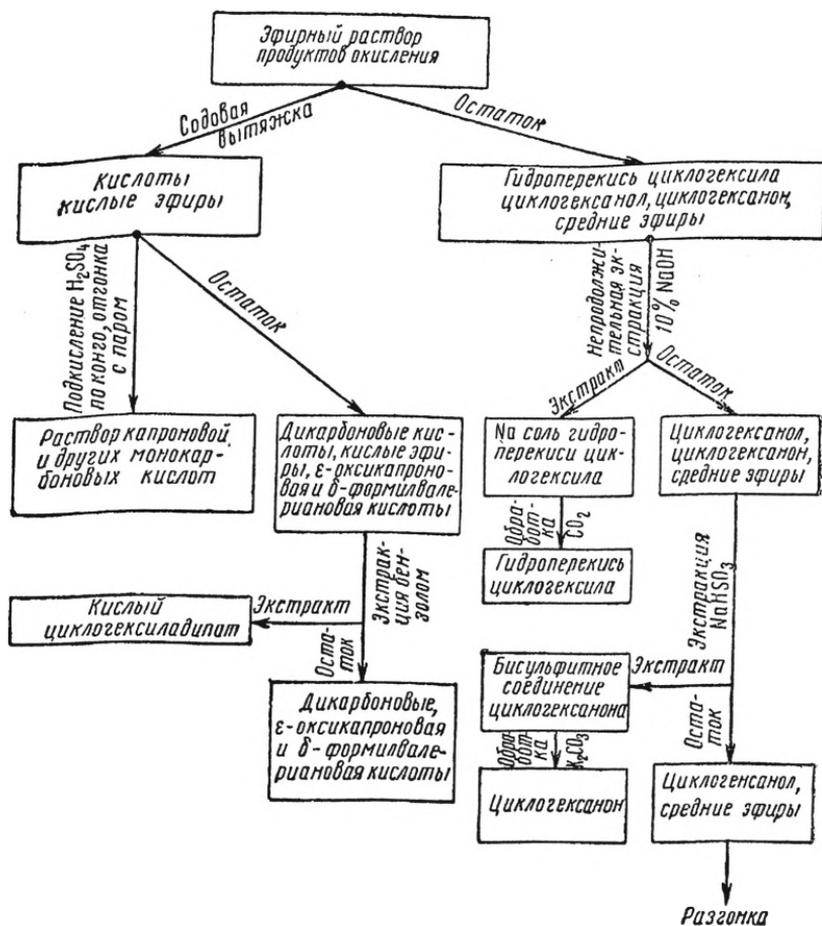


Рис. 19. Схема разделения продуктов окисления циклогексана, содержащихся в верхнем слое

Таблица 3

Состав продуктов углеводородного слоя

Вещество	Содержание, вес. %	Вещество	Содержание, вес. %
Циклогексанон	48,1	Моноциклогексиладипат	4,9
Циклогексанол	14,4	Капроновая и валериановая кислоты	4,8
Дициклогексиладипат	12,8	Неидентифицировано и потери	15,1

Таблица 4

Состав кислотного слоя

Вещество	Содержание, вес. %	Вещество	Содержание, вес. %
Циклогексанон	3,6	Капроновая и валериановая кислоты	4,8
Циклогексанол	4,3	Муравьиная кислота	0,5
Дициклогексиладипат	2,2	Вода	~20
Моноциклогексиладипат	11,1	Неидентифицировано и потери	~15
Адипиновая кислота	42,9		

Состав кислотного слоя (в этих же условиях) приведен в табл. 4.

Кроме того, среди продуктов водно-кислотного слоя находится некоторое количество окси- и оксокислот, главную массу которых составляют ϵ -оксикапроновая и δ -формилвалериановая кислоты. Таким образом, если в углеводородном слое в основном содержатся циклогексанон, циклогексанол и дициклогексиладипат, то водно-кислотный слой в основном состоит из адипиновой кислоты, моноциклогексиладипата и воды.

Относительные количества продуктов, распределенных между углеводородным и водно-кислотным слоями, определяются главным образом глубиной окисления. При малых глубинах, когда количество водно-кислотного слоя ничтожно, такие продукты, как циклогексанон, циклогексанол и гидроперекись циклогексила, находятся в верхнем слое. Распределение продуктов при больших глубинах можно показать на примере окисления при 135° и давлении воздуха 33 ат. При этой температуре фазообразование начинается через 4 ч после начала реакции. Через 7,5 ч было получено 120 г углеводород-

ного и 10,8 г водного слоя. Их состав, выраженный в миллиэквивалентах на весь слой, приведен в табл. 5 [19].

Как видно из таблицы, в углеводородном слое находится: 98% перекиси, 76% циклогексанона, 50% циклогексанола. Эфиры верхнего слоя в основном средние, нижнего — кислые.

Таблица 5
Состав углеводородного и кислотного слоев

Вещество	Содержание, мэкв	
	верхний слой	нижний слой
Перекись	13,6*	0,27*
Циклогексанон	51,0	16,0
Циклогексанол	25,0	23,4
Кислоты	10,0	66,5
Эфиры	15,1	13,9
Вода	0*	135*

* Концентрация выражена в миллимолях.

При больших глубинах окисления наблюдается весьма сильное увеличение веса водно-кислотного слоя, поэтому в нем определяется основная часть продуктов окисления. В опыте, проведенном в вышеуказанных условиях, через 8 и 50 мин было получено 125 г углеводородного слоя и 35,8 г нижнего водно-кислотного. Распределение продуктов окисления между слоями приведено в табл. 6 [6].

Таблица 6
Распределение продуктов окисления между слоями

Вещество	Содержание, мэкв	
	верхний слой	нижний слой
Перекись	8,5*	0,46*
Циклогексанон	55,1	55,2
Циклогексанол	20,0	65,0
Кислоты	12,1	232,0
Эфиры	18,9	74,5
Вода	0*	279*

* Концентрация выражена в миллимолях.

Данные об относительном распределении продуктов окисления циклогексана между слоями приведены всюду для комнатной температуры. Распределение продуктов между слоями в условиях реакции существенно иное. Это было показано прямыми опытами. Для одного из глубоких окислений при 135° и давлении 33 ат было получено 103,5 г верхнего слоя и 53,3 г нижнего [19]. Концентрации важнейших продуктов реакции в верхнем слое при 135° и комнатной температуре приведены в табл. 7.

Таблица 7

Концентрация важнейших продуктов в верхнем слое

Вещество	Концентрация при 135°, моль/л	Концентрация при комнатной температуре, моль/л	Перешло из нижнего слоя в верхний при нагревании моль/л
Циклогексанон	0,683	0,555	0,128
Циклогексанол	0,581	0,116	0,465
Кислоты	0,352*	0,074*	0,278*

* Концентрация выражена в экв/л.

На 1 мл верхнего слоя приходится 0,409 г нижнего слоя, в котором содержится при комнатной температуре 0,826 ммоль циклогексанона, 0,774 ммоль циклогексанола и 2,46 мэкв кислот. Следовательно, при нагревании из нижнего слоя в верхний перешло 60% спирта, 15,5% кетона и 11,3% кислот. Соответственно этому в верхнем слое концентрация циклогексанола возросла на 400, циклогексанона — на 23, кислот — на 375%. Таким образом, содержание циклогексанона в верхнем и нижнем слоях слабо меняется с изменением температуры. Концентрация кислот в нижнем слое также почти не зависит от температуры, в то время как в верхнем она меняется в зависимости от температуры очень сильно. Распределение циклогексанола между слоями варьирует с температурой в очень широких пределах.

Следует отметить, что проведение процесса окисления при различных условиях (разные температуры, давления, продолжительность окисления) мало сказывается на соотношениях между количествами продуктов окисления в водно-кислотном слое (см. табл. 8) [6, 19].

Состав продуктов окисления в нижнем слое, полученных в различных условиях

Вещество	135°, 33 ат., 7 ч 30 мин, вес слоя 10,8 г	135° 33 ат., 8 ч 50 мин, вес слоя 35,8 г	125°, 33 ат., 14 ч 40 мин, вес слоя 6 г	145°, 33 ат., 5 ч 0 мин, вес слоя 60,0 г	145°, 33 ат., 6 ч 0 мин, вес слоя 35 г. Добавка C ₆ H ₁₁ OH 4,0 г	135°, 33 ат., 5 ч 10 мин, вес слоя 53,3 г. Добавка C ₆ H ₁₀ O 23,4 г	135°, 100 ат., 8 ч 30 мин, вес слоя 12,0 г
Кислоты	6,2	6,5	7,4	7,0	6,5	6,1	6,7
C ₆ H ₁₀ O	1,5	1,5	1,2	1,4	1,5	2,0	1,7
Эфиры	1,3	2,1	1,7	1,7	2,3	2,3	2,1
C ₆ H ₁₁ OH	2,2	1,8	2,1	1,7	2,0	1,9	2,1
Вода	12,5	7,8	10,2	15,6	9,9	7,1	7,5

Примечание. Концентрации продуктов даны в мэкв/г, воды — в ммоль/г. Исходный циклогексан — 195 г.

§ 5. Продукты глубокого окисления циклогексана

К продуктам глубокого окисления циклогексана следует отнести адипиновую и другие кислоты, кислый и средний эфиры адипиновой кислоты и циклогексанола, углекислый газ и окись углерода. Состав этих продуктов позволяет более полно понять всю сумму процессов, развивающихся при окислении циклогексана, и получить дополнительные сведения о химизме реакции.

Кислоты. Как уже упоминалось, основную массу кислот составляет адипиновая кислота, которая почти целиком находится в водно-кислотной фазе. По-видимому, при повышенной температуре она частично может переходить и в циклогексановый слой. Кроме адипиновой, при окислении циклогексана образуются также глутаровая и янтарная кислоты. Как указывается в работе [20], при окислении циклогексана кислородом воздуха с последующим доокислением азотной кислотой получается следующий состав дикарбоновых кислот: адипиновая кислота — 83, глутаровая — 10,7, янтарная — 6,3 вес. %.

Из монокарбоновых кислот наряду с муравьиной и капроновой образуется также и валериановая кислота. Указание об ее образовании имеется в ряде патентных работ [20—22]. При окислении чистого циклогексанона [23] в продуктах реакции также доказано наличие этой кислоты. Образование при окис-

лении циклогексана валериановой и капроновой кислот представляет значительный интерес, так как происходящее при возникновении молекул этих кислот превращение метиленовой группы в метильную указывает на наличие изомеризации и распада свободных радикалов. Механизм соответствующих элементарных процессов будет рассмотрен позднее.

В небольших количествах образуются также уксусная, пропионовая и, по-видимому, масляная кислоты [22]. Весьма удобен метод анализа смеси кислот по спектрам их солей в инфракрасной области [24]. Этот анализ основан на том, что в области спектра 9—15 мк твердые натриевые соли низших моно- и дикарбоновых кислот имеют ряд неналагающихся полос, по величине которых можно судить о концентрации отдельных компонентов. Для записи спектра используют тонкую взвесь порошка солей в вазелиновом масле, которое в этой области спектра не имеет сильного поглощения.

Эфиры. В основном в реакции образуются кислый и средний эфиры циклогексанола и адипиновой кислоты. Средний эфир хорошо растворим в циклогексане, поэтому содержится главным образом в углеводородном слое. Кислый эфир растворим в циклогексане значительно хуже, поэтому он накапливается в основном в водно-кислотном слое. Кроме этих эфиров, в значительных количествах образуется циклогексилформиат. В одном из патентов [20] указано, что в нейтральных продуктах окисления содержание циклогексилформиата равно 3,5 вес. %. Сложные эфиры циклогексанола и других монокарбоновых кислот содержатся в значительно меньших количествах [20].

δ-Формилвалериановая кислота (моноальдегид адипиновой кислоты) содержится в продуктах окисления в небольших количествах [25]. Тем не менее это соединение играет важную роль как один из главных промежуточных продуктов при образовании адипиновой кислоты. В силу своей высокой реакционной способности моноальдегид адипиновой кислоты склонен к реакциям полимеризации, в частности, он может образовывать тример, а также, по-видимому, немного смолообразных продуктов, которые наблюдаются на больших глубинах при жестких условиях окисления циклогексана.

ε-Гидроксикапроновая кислота образуется при окислении в незначительных количествах и существенной роли в этом процессе, вероятно, не играет [21]. Однако ее образование представляет определенный интерес, так как позволяет более детально понять поведение в сфере реакции таких продуктов окисления, как циклогексанол и циклогексанон.

1,2-Циклогександиол. Есть указание на образование при окислении незначительных количеств 1,2-циклогександиола [20, 21].

Газообразные продукты — окись углерода и углекислый газ — образуются на значительных глубинах окисления в результате процессов деструкции, претерпеваемых продуктами окисления циклогексана. Окись углерода в отходящих газах содержится в количестве 0,1—0,6% в зависимости от скорости газа и от температуры реакции [6, 26]. Углекислый газ образуется в больших количествах. Так, при 155°, 100 ат и скорости подачи воздуха 190 л/л циклогексана в час содержание CO_2 в отходящих газах при очень продолжительном окислении достигает 9% [6]. Количество выделяющегося углекислого газа составляет в этих условиях примерно половину поглощаемого в реакции кислорода. В более мягких условиях окисления содержание CO_2 в отходящих газах достигает 0,5—2% [6, 26].

§ 6. Изменение объема жидкой фазы вследствие образования продуктов окисления

Так как молекулярный объем продуктов окисления несколько отличается от молекулярного объема циклогексана, то накопление продуктов реакции сопровождается изменением объема жидкой фазы. Если такое изменение значительно, то его необходимо учитывать при построении кинетических кривых накопления продуктов реакции.

Таблица 9

Молярные объемы продуктов окисления циклогексана

Вещество	C_6H_{12}	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$	$\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	H_2O
Молярный объем при комнатной температуре	105	105	104	115	108	18

Молекулярные объемы главных продуктов окисления циклогексана в жидкой фазе при температуре 20° приводятся в табл. 9, а данные по изменению молярного объема — в табл. 10.

Из табл. 10 видно, что окисление циклогексана до циклогексанола не сопровождается изменением объема. Если же

Изменение молекулярного объема продуктов окисления циклогексана

Реакция	Изменение молекулярного объема	
	см ³	%
$C_6H_{12} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_6H_{11}OH$	0	0
$C_6H_{12} + O_2 \rightarrow C_6H_{11}OOH$	+10	9,5
$C_6H_{12} + O_2 \rightarrow C_6H_{10}O + H_2O$	+17	16
$C_6H_{12} + 2,5O_2 \rightarrow HCOO(CH_2)_4COOH + H_2O$. .	+21	20

процесс идет до образования гидроперекиси циклогексила, циклогексанона и воды, адипиновой кислоты и воды, то молекулярный объем увеличивается. Однако суммарное изменение объема окисленной смеси при небольшой глубине окисления (10—20%) невелико. Если, например, 5 мол. % циклогексана окислились в кетон и 10 мол. % — в адипиновую кислоту, то объем смеси увеличился всего на 2,8%. Следовательно, данные анализа продуктов окисления будут занижены на 2,8%. Это лежит обычно в пределах ошибки анализа и в этом случае можно не учитывать изменения объема системы.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. Farkas A., Passaglia E. The decomposition of cyclohexyl hydroperoxide and the peroxide-catalyzed polymerisation of styrene. J. Amer. Chem. Soc., 72, 3333, 1950.
2. E. J. du Pont de Nemours and Co. Preparation of oxidized cyclohexane. Brit. pat. 716820, 13. X. 1954.
3. Березин И. В., Дзантиев Б. Г., Казанская Н. Ф., Синочкина Л. Н., Эмануэль Н. М. Промежуточные реакции гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана в стеклянном реакторе. «Ж. физ. хим.», 31, 554, 1957.
4. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетические особенности окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта. «Ж. физ. хим.», 30, 2327, 1956.
5. Walling C., Buckler S. A. The reaction of oxygen with organometallic compounds. A new synthesis of hydroperoxides. J. Amer. Chem. Soc., 77, 6032, 1955.
6. Березин И. В. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогептана и *n*-гексана кислородом воздуха под давлением. Канд. дис. МГУ, 1953.
7. Mac Navin W. M., Urone P. F. Separation of hydrogen peroxide from organic hydroperoxides. Application to polarographic analysis of mixtures. Analyt. Chem., 25, 1760, 1953.

8. Ueberreiter K., Sorge G. Zur quantitativen Bestimmung organischer Peroxyde. *Angew. Chem.*, **68**, 352, 1956.
 9. Bryant W. M. D., Smith D. M. Improved hydroxylamine method for the determination of aldehydes and ketones. Displacement of oxime equilibria by means of pyridine. *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 57, 1935.
 10. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм окисления *n*-декана в присутствии солей карбоновых кислот. «Ж. физ. хим.», **29**, 710, 1955.
 11. Smith D. M., Mitchell J. Determination of carbonyl compounds in the presence of organic acids. *Analyt. Chem.*, **22**, 750, 1950.
 12. Lappin G. R., Clark L. C. Colorimetric method for determination of traces of carbonyl compounds. *Analyt. Chem.*, **23**, 541, 1951.
 13. Казанская Н. Ф. Исследование превращений промежуточных продуктов при окислении циклогексана в жидкой фазе. Канд. дис. МГУ, 1959.
 14. Березин И. В., Казанская Н. Ф., Мелузова Г. Б. Метод количественного анализа циклогексанона и циклогексанола в продуктах окисления циклогексана по спектрам поглощения в инфракрасной области. «Ж. физ. хим.», **32**, 1218, 1958.
 15. Березин И. В. Некоторые данные по кинетике ацилирования спиртов 3,5-динитробензоилхлоридом. *ДАН СССР*, **99**, 563, 1954.
 16. Щукарев С. А., Андреев С. Н., Островская И. А. Количественное определение спиртов алифатического ряда колориметрированием в ультрафиолетовой области спектра. «Ж. анал. хим.», **9**, 354, 1954.
 17. Hear J. G., Jones W. J., Speakman J. B. The preparation of pyridine and of certain of its homologs in state of purity. *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1936, 1921.
 18. Митчел Д., Смит Д. Акваметрия. ИЛ, М., 1952, стр. 156.
 19. Березин И. В., Денисов Е. Т. Основные продукты жидкофазного окисления циклогексана кислородом воздуха и их роль в процессах фазообразования. *ДАН СССР*, **97**, 273, 1954.
 20. Goldbeck M., Johnson F. C. Process for separating adipic acid precursors. U.S.A. pat. 2703331. 6.XI. 1953.
 21. E. J. du Pont de Nemours and Co. Dibasic carboxylic acids. *Brit. pat.* 633354, 12.XII.1949. *Chem. Abstr.*, **44**, 5905b, 1950.
 22. Schueller A. P., Wolff F. A. Luquid phase oxidation of cyclohexane. U.S.A. pat. 2825742, 4.V.1954.
 23. Pritzkow W. Über die Autoxydation von Ketonen, I. Mitteil.: Die oxydation von Cyclohexanon. *Ber.*, **87**, 1668, 1954.
 24. Childers E., Struthers G. W. Infrared evaluation of sodium salts of organic acids. *Analyt. Chem.*, **27**, 737, 1955.
 25. Hamblet C. H., Chance F. S. Oxidation of petroleum cyclohexane. U.S.A. pat. 2557281, 19.VI.1951.
 26. Фурман М. С., Бадриан А. С., Виноградская М. В., Гольяева Н. А. Каталитическое окисление циклогексана (воздухом под давлением) в полупродукты для синтеза капролактама и нейлона. «Тр. ГИАП», вып. 9. Госхимиздат, М., 1959, стр. 248.
-
-

ГЛАВА III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

§ 1. Общие вопросы

Для окисления циклогексана необходимы температуры порядка 130—160°, при которых давление его паров равно 3,6—6,6 ат [1]. Эти температуры лежат значительно ниже критической, равной 280,7° [2]. Давление, при котором ведется окисление циклогексана, лежит, как правило, в пределах 10—100 ат. Использованию более низких давлений препятствует высокая упругость паров циклогексана, а для более высоких требуется сложная и дорогостоящая аппаратура. Кроме того, применение умеренно высоких давлений (100—500 ат) не приводит к существенному улучшению процесса окисления.

При конструировании аппаратуры для окисления циклогексана необходимо учитывать ряд обстоятельств, имеющих значение как для малогабаритных, так и для промышленных установок. Прежде всего аппаратура должна быть устойчива против коррозии. При окислении циклогексана наряду с другими продуктами образуются дикарбоновые кислоты, а также некоторое количество муравьиной кислоты. Эти кислоты при температурах окисления создают весьма агрессивную среду, в связи с чем к материалам для изготовления реакторов, трубопроводов и холодильников необходимо предъявлять особые требования. Нержавеющие стали различных марок вполне подходят для целей изготовления аппаратуры. Хорошо зарекомендовала себя марка ЭЯ-1Т, но могут быть использованы и другие стали, менее богатые хромом и никелем. Опыт работы

промышленных установок по окислению кислородом воздуха природных парафинов до кислот, где также образуется сильно кислая среда, показывает, что материалом, достаточно стойким в этих условиях, является алюминий высокой чистоты (99,99%). Использование этого материала в виде покрытий поверхностей, соприкасающихся с корродирующими средами, по-видимому, может существенно удешевить крупногабаритную аппаратуру. Весьма перспективны всякого рода двуслойные стали.

В реакции окисления циклогексана участвует растворенный в углеводороде кислород, скорость растворения которого зависит при данной температуре от режима размешивания, скорости подачи и размеров пузырьков воздуха. Повышение давления также способствует увеличению скорости растворения кислорода. В выборе способа подачи воздуха в реактор можно руководствоваться практическим опытом, накопленным при работе установок по окислению высокомолекулярных парафинов при атмосферном давлении. Следует стремиться в основном к тому, чтобы воздух, вводимый в реактор, был по возможности хорошо диспергирован. При окислении циклогексана до больших глубин следует учитывать, что на дне реактора накапливается тяжелый водно-кислотный слой, который нежелательно перемешивать, так как содержащиеся в нем продукты могут подвергаться дополнительному воздействию кислорода. В этих целях следует стремиться к тому, чтобы воздух, подаваемый в реактор, имел ввод выше уровня водно-кислотного слоя. В лабораторных установках это требование может и не выполняться, так как в этих случаях дополнительной деградацией продуктов реакции можно, как правило, пренебречь.

Принципиальная схема установки для окисления циклогексана представлена на рис. 20. Воздух из компрессора или соответствующей резервной емкости 1 проходит через входной вентиль 2, где он дросселируется до нужного давления, измеряемого манометром 3, и поступает в реактор 4. Отходящий воздух проходит через холодильник 5, в котором происходит конденсация паров циклогексана, и через вентиль 6 выводится в атмосферу. В зависимости от назначения установки и режима окисления циклогексана приведенная схема может видоизменяться, однако рассмотренные составные части в ней всегда присутствуют.

Количество воздуха, вводимого в реактор, следует рассчитывать таким образом, чтобы за время пребывания его в реакционной зоне кислород успевал по возможности полностью

прореагировать. На окисление одного моля циклогексана до конечных продуктов того состава, который соответствует глубине окисления 26%, расходуется 1,8 моля кислорода. При глубине окисления 14% расход составляет 1,6 моля O_2 на моль C_6H_{12} и при глубине 4,3% расходуется примерно моль кислорода на моль циклогексана [3]. Увеличение удельного расхода кислорода на глубоких стадиях окисления объясняется тем, что при этом в значительной степени развиваются вторичные процессы, приводящие к образованию кислот и углекислого газа.

При 135° (некатализованный процесс) глубина окисления 26% достигается за 9 час. Если считать, что кислород используется на 50%, то необходимая скорость подачи воздуха оказывается равной 130 л/час. н.т.д. на 1 кг циклогексана. При давлении 30 ат это составит примерно 4,4 л/час на 1 кг циклогексана. При таком объемном соотношении подаваемого воздуха и циклогексана хорошее размешивание за счет барботаж может быть получено лишь в случае высокой степени диспергирования воздуха и достаточно большом отношении высоты реактора к его ширине. В тех случаях, когда это вызывает затруднения, например в малогабаритных лабораторных установках, задача может быть решена путем дополнительного перемешивания смеси мешалкой.

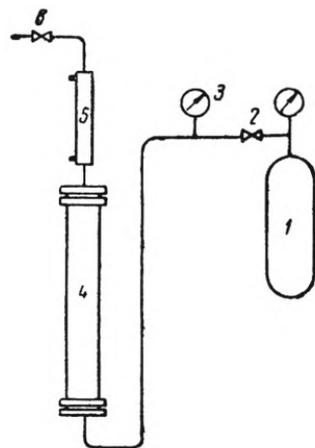


Рис. 20. Принципиальная схема установки для окисления циклогексана под давлением:
1—баллон; 2—входной вентиль; 3—манометр; 4—реактор; 5—холодильник; 6—вентиль на выходе

§ 2. Вопросы взрывобезопасности

При конструировании установки для окисления циклогексана необходимо учитывать взрывоопасность ее работы. Известно, что взрывная реакция может иметь как тепловую, так и цепную природу. Взрывное окисление углеводородов имеет сложный механизм, включающий в себя как элементы теплового, так и цепного взрыва.

Смеси паров углеводородов с воздухом имеют в области средних давлений три предела воспламенения по температуре

[4, 5]. С точки зрения требований безопасности при окислении циклогексана наибольший интерес представляет нижний предел. На рис. 21 приведен график, взятый из работы Маккормека и Тоуненда [6], характеризующий зависимость пределов воспламенения от температуры и давления для смесей *n*-гептана, *n*-октана и *изо*-актана с воздухом. Как мы видим, в области давлений выше 8 ат существует только один предел воспламенения по температуре. Важно отметить, что с ростом давления температура воспламенения на нижнем пределе

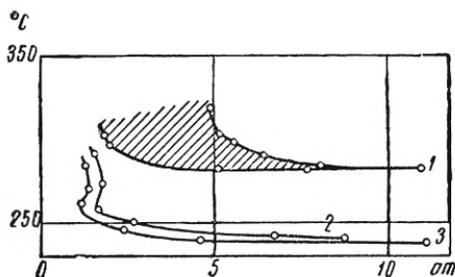


Рис. 21. Зависимость нижнего температурного предела воспламенения от давления:

1 — *изо*-октан; 2 — гептан; 3 — *n*-октан. Заштрихована область холодных пламен

уменьшается весьма незначительно и при давлениях выше 7—8 ат ее можно считать постоянной. Для *n*-гептана и *n*-октана при высоких давлениях температура воспламенения приблизительно одинакова и равна 240°, для *изо*-октана она выше, 285°. К сожалению, для циклогексана отсутствуют подобные диаграммы. По своим кинетическим свойствам циклогексан занимает промежуточное положение между *n*-гексаном и *изо*-октаном [5, 7], вследствие чего в качестве наименьшей температуры его воспламенения при давлениях выше 7 ат можно принять 250°.

Сопоставление результатов других исследователей [5] с данными Тоуненда и Маккормека показывает, что у последних температуры воспламенения для различных углеводородов, по-видимому, занижены в среднем на 35—40°. Учитывая это, можно сделать следующий важный вывод: смесь паров циклогексана с воздухом при температурах до 250° и любых давлениях не способна к самовоспламенению.

До сих пор мы рассматривали вопрос о возможности взрывного окисления циклогексана в газовой фазе в результате самовоспламенения. Однако не исключена возможность воспламенения от поджога смеси паров в реакторе вследствие случайных местных повышений температуры, искрообразования и т. п. Возможность взрыва в этих случаях определяется концентрационными пределами воспламенения. Для циклогексана эти пределы существуют только для атмосферного давления: нижний равен 1,33 об. % паров циклогексана в возду-

хе, верхний составляет 8,35 об. %. Значения пределов воспламенения зависят от многих причин [8]: давления, температуры, характера теплоотвода, инертных примесей, направления распространения пламени. С повышением давления пределы расширяются, причем в области высоких давлений особенно сильно увеличивается верхний предел [5]. Повышение температуры также вызывает расширение пределов воспламенения [9], хотя и не в такой сильной степени, как повышение давления. В табл. 11 приведены в объемных процентах значения равновесных концентраций паров циклогексана в воздухе при различных общих давлениях и температурах.

Таблица 11

**Значения равновесных концентраций паров циклогексана
в воздухе (об. %)**

$P_{\text{ат}}$ °C	10	20	30	40	50
120	28	14	9,3	7	5,6
130	36	18	12	9	7
140	44	22	15	11	9
150	54	27	18	13	11
160	66	33	22	16	13
170	80	40	27	20	16
180	95	47	32	23	19

Учитывая возможное расширение концентрационных пределов с повышением давления и температуры, можно считать по аналогии с изученными углеводородами, что верхняя граница воспламеняемости циклогексана составляет около 10—15 об. %. Таким образом, в области давлений и температур, при которых обычно проводят жидкофазное окисление этого углеводорода, его пары могут образовывать с воздухом смеси, лежащие на границе взрывоопасности (в таблице показана жирной линией).

В первых работах по окислению циклогексана в жидкой фазе исследователи уделяли серьезное внимание мерам предупреждения взрывного протекания реакции. В одном из патентов, например, было предложено вести окисление циклогексана смесью азота и кислорода, с содержанием последнего 5—10% [10]. Эти опасения, однако, оказались преувеличенны-

ми, так как конструктивное оформление реактора и способ ввода кислорода в него могут быть осуществлены таким образом, что возможность взрывов практически исключается.

Как правило, окисление циклогексана ведут в колоннах, которые имеют в своей нижней части приспособление для подачи воздуха в виде мелких пузырьков. Пузырек воздуха, пройдя в зону реактора, не содержит паров циклогексана. По мере его поднятия вверх концентрация паров циклогексана увеличивается и через некоторое время начинает превосходить нижний концентрационный предел. Однако благодаря тому, что размеры пузырька малы и он находится в непрерывном движении, что создает хорошие условия для конвективного отвода тепла, развитие взрывного процесса в нем практически исключено. При своем продвижении пузырек непрерывно теряет кислород, и к тому моменту, когда он выходит из жидкости, содержание кислорода в пузырьке падает до 1—3%, т. е. газовая система находится намного выше верхнего концентрационного предела.

Судя по опубликованным данным, современные установки по окислению циклогексана конструируют таким образом, чтобы свести к минимуму размеры газовой фазы в реакторе. Минимальные размеры объема реактора, занимаемого газом, при наличии правильно выбранного режима окисления, обеспечивающего получение газовой смеси, сильно обедненной кислородом, позволяют получить надежную гарантию в отношении взрывобезопасности системы в целом.

§ 3. Предотвращение потерь циклогексана с отходящими газами

При конструировании крупногабаритных лабораторных и промышленных установок необходимо уменьшить унос паров циклогексана отходящими газами. Этот унос достигает значительных размеров, причем охлаждение газов на выходе не может полностью его устранить. При давлении в 30—50 ат температура плавления циклогексана равна 8° [2], поэтому обратные холодильники не должны иметь температуры ниже этой величины. Упругость же паров циклогексана в этих условиях составляет около 0,06 атм. При расходе воздуха 130 л/час н. т. д. на 1 кг циклогексана объемная скорость при 30 ат составляет 4,4 л/ч · кг и унос его достигает при этом примерно 1 г/ч C₆H₁₂ на 1 кг загрузки. Такова величина уноса в том случае, если холодильник работает в условиях, приближающихся к равновесным, когда охлаждающиеся пары C₆H₁₂ успевают

продиффундировать к стенкам холодильника и там сконденсироваться. Практически этого достичь не удастся, вследствие чего унос составляет от 1 до 5% циклогексана в час. Большая величина уноса связана с тем, что при попадании газов в холодильник происходит их относительно быстрое охлаждение при затрудненной вследствие повышенного давления диффузии к стенкам холодильника. Это приводит к образованию тумана, который обычными холодильниками не задерживается и уносится в атмосферу. Холодильники, работающие при атмосферном давлении, также мало полезны, так как при этом резко возрастает объемная скорость отходящих газов.

Вследствие высокой упругости паров даже твердого циклогексана и больших объемных скоростей газов наилучшим решением задачи является промывка отходящих газов какой-либо жидкостью, хорошо растворяющей в себе циклогексан. В одном из патентов [11] в качестве такой жидкости рекомендуется циклогексанол с добавкой 10% циклогексилформиата. Промывка газов ведется в скруббере при 5,5 ат и температуре 3°. Содержание паров циклогексана падает при этом с 5 до 0,3%, сам же газ получается практически свободным от паров циклогексанола. Размеры скруббера, скорости подачи циклогексанола и воздуха выбраны таким образом, чтобы насыщение достигалось за один проход. Циклогексанол регенерируют путем отгонки циклогексана при атмосферном давлении. Хорошие результаты дает использование в качестве промывной жидкости сырых нейтральных продуктов окисления циклогексана, состоящих в основном из циклогексанола и циклогексана [12]. После использования для орошения скруббера эти продукты смешивают с окисленным циклогексаном, непосредственно перед его ректификацией.

Другую возможность для борьбы с потерями циклогексана дает использование замкнутых циркуляционных установок. В аппаратах этой конструкции окисление ведется газовой смесью, близкой по своему составу к воздуху, причем происходит непрерывное восполнение потребляемого кислорода. Так как шведимый кислород всегда содержит некоторое количество азота, то при содержании его выше некоторого предела он начинает накапливаться в системе. Вследствие этого приходится время от времени стравливать часть газа из установки, что не приводит, однако, к заметному уносу циклогексана.

§ 4. Лабораторные установки для окисления циклогексана

Для лабораторных исследований окисления циклогексана удобно использовать установки прерывного действия, величина

на загрузки которых равна 20—1000 мл. Особенно важные сведения о процессе окисления могут быть получены путем кинетических исследований, поэтому в этих установках следует предусмотреть необходимые приспособления для взятия проб по ходу реакции и введения необходимых добавок в реакционный объем.

На рис. 22 изображена схема такой установки, рассчитанная на загрузку до 0,3 л циклогексана [13]. Газ-окислитель (обычно воздух) подается из баллона или резервной емкости компрессора через вентиль 1 в буферную емкость 2 объемом 1 л. Эта емкость необходима для увеличения баростатической инерции системы, что важно для создания нормальных условий работы механизмов, регулирующих давление и скорость подачи газа. Из буферной емкости газ поступает в реактор через вентиль 3. Реактор 4 представляет собой автоклав с мешалкой, выполненный из стали ЭЯ-1Т; из этой же стали изготовлены все коммуникации и детали, соприкасающиеся с отходящими газами или окисленным циклогексаном. Воздух поступает в автоклав по трубке, пропущенной до верхнего края мешалки. Газы, отходящие из автоклава, проходят двойной холодильник 5, нижняя часть которого охлаждается водой, а верхняя льдом, дросселируется на вентиле 6 и их скорость замеряется контактным реометром. Пробы окисленного циклогексана отбираются при помощи пипетки высокого давления 7.

Регулировка скорости струи газа и постоянства давления в системе производится отдельно. Контактный реометр (рис. 23) заполнен ртутью, соединенной через платиновый впаив с одним из полюсов источника напряжения. Два проводочных никелевых контакта 1 и 2 сделаны передвижными и установлены так, что при заданной скорости газа ни один не соприкасается с поверхностью ртути. При этом реле находится в нулевом положении. Если скорость струи газа повысится, то это приведет к замыканию контакта 1, при этом реле 3 включит реверсивный электродвигатель 4, установленный на выходном вентиле 5 (6 на рис. 22), который начнет этот вентиль медленно закрывать до тех пор, пока скорость газа не примет прежнего значения. При уменьшении скорости газа замкнется контакт 2, и двигатель начнет открывать выходной вентиль.

Регулировка давления в описываемой установке производилась с помощью контактного манометра и электромагнитного клапана. Значительно удобнее, однако, пользоваться мембранным маностатом.

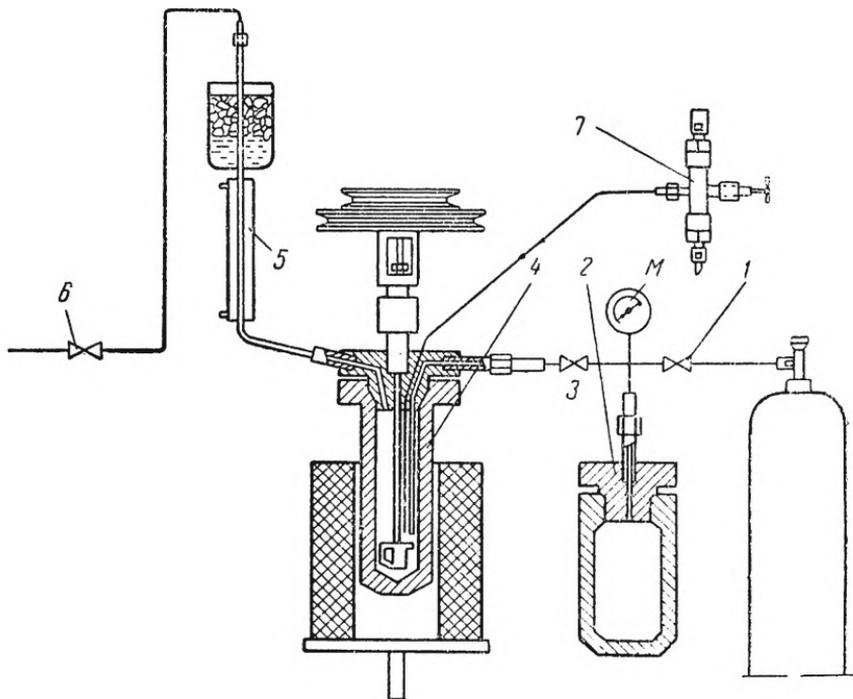


Рис. 22. Схема лабораторной установки для окисления циклогексана с загрузкой 0,3 л:
 1, 3, 6 — входные вентили; 2 — буферная емкость; 4 — реактор;
 5 — холодильник; 7 — пипетка

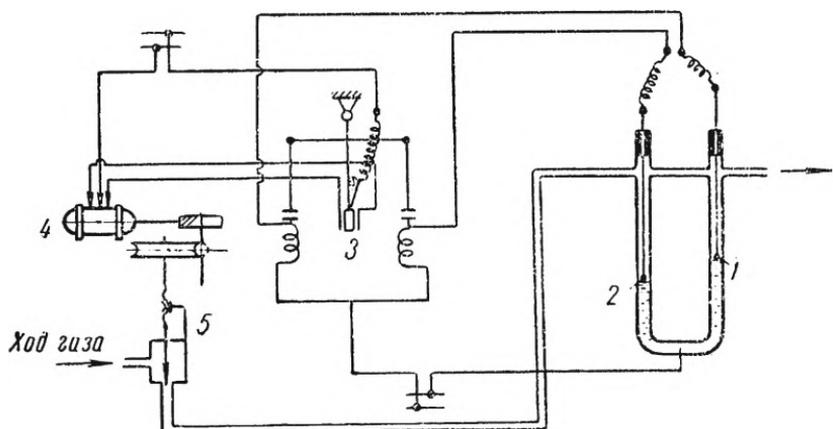


Рис. 23. Схема регулировки струи газа:
 1, 2 — контакты; 3 — реле; 4 — электродвигатель; 5 — вентиль

Для отбора проб служат трубка 1 и пипетка высокого давления 2 (рис. 24). При открывании вентиля 3 окисленный циклогексан силой давления вбрасывается в объем пипетки 4. После закрывания вентиля 3 отобранная проба выпускается из пипетки через краник 5. Для удобства промывки кроме нижнего краника 5 имеется также верхний краник 6; кроме того, верхняя и нижняя крышки 7, 8 пипетки сделаны съемными. Вкладыш 9 служит для увеличения в случае необходимости объема 4.

Пипетка высокого давления может быть также использована для введения в окисляемый циклогексан различных добавок (растворы промежуточных соединений, катализаторов, ингибиторов). Для этой цели вкладыш помещают в нижнюю часть объема 4, заполняют пипетку раствором, крышку 7 удаляют и вместо нее навинчивают накидную гайку, крепящую соединительный конус коммуникации, которая через вентиль сообщается с буферной емкостью (см. рис. 22). При открывании этого вентиля и закрывании вентиля 3 содержимое пипетки давлением воздуха вбрасывается в объем реактора.

На рис. 25 изображена схема установки, использованная для отработки режима катализированного окисления циклогексана [14]. Автоклав изготовлен из стали ЭЯ-1Т, его объем равен 0,5 л. Перемешивание содержимого осуществляется за счет барботажа воздуха; обогрев электрический. Катализаторный мерник 4 служит для ввода раствора кобальтового катализатора в циклогексане, после того как в загруженном реакторе установилась заданная температура. Вентиль 11 в случае необходимости позволяет отбирать пробы окисленного циклогексана по ходу реакции. Через этот же вентиль производится загрузка реактора путем засасывания циклогексана.

В лабораторной практике зачастую возникает необходимость проводить кинетические исследования с весьма малыми объемами окисляемого циклогексана. Для этой цели хорошо себя зарекомендовали миниатюрные автоклавные установки, использованные в работах по изучению механизма окисления циклогексана методом меченых атомов [15, 16]. Одна из этих установок, схема которой изображена на рис. 26, имеет реактор, выполненный в виде толстостенной стеклянной пробирки внутренним диаметром 10—12 мм. Ко дну пробирки припаян капилляр, через который подается воздух. Сочленение стеклянного реактора с металлическими коммуникациями достигалось с помощью свинцовых и резиновых прокладок. Давление в пробирке и скорость пропускания воздуха регу-

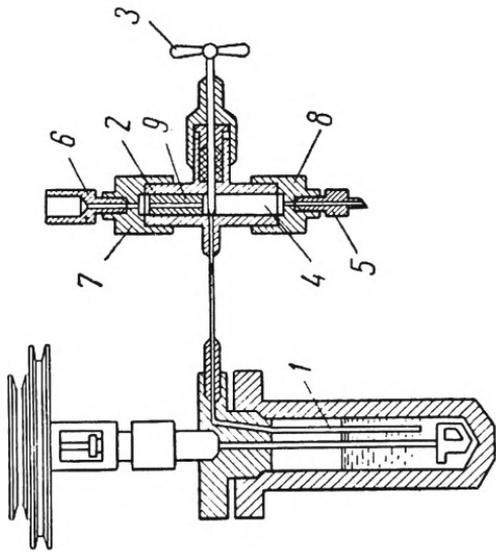
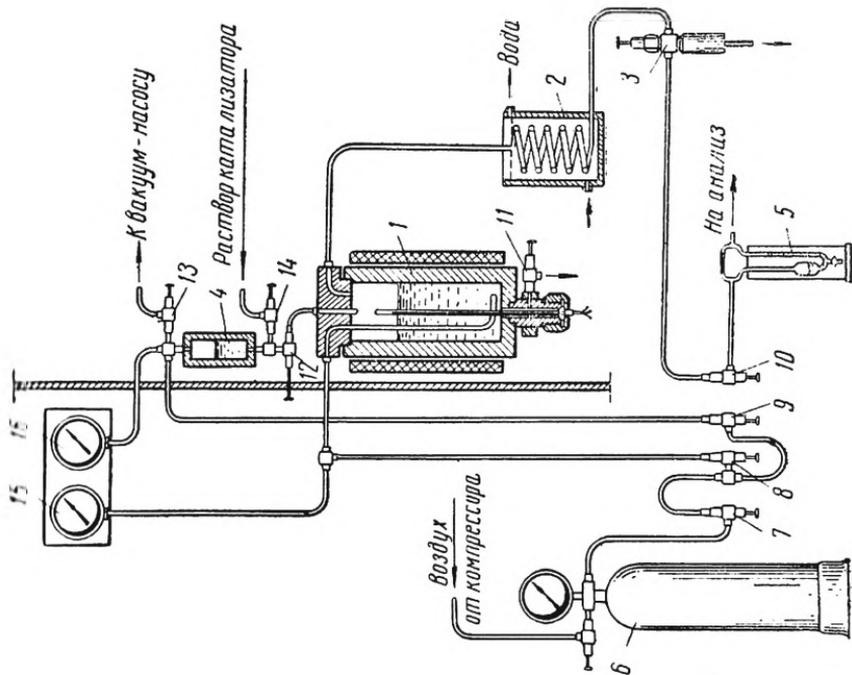


Рис. 24. Автоклав и пипетка высокого давления:
 1—трубка; 2—пипетка; 3—вентиль; 4—объем пипетки; 5, 6—краны; 7, 8—крышки пипетки; 9—вкладыш

Рис. 25. Схема лабораторной установки для окисления циклогексана с загрузкой 0,5 л:
 1—реактор; 2—холодильник; 3—сепаратор; 4—катализаторный мерник; 5—реометр; 6—баллон с воздухом; 7—14—вентили; 15, 16—манометры



На анализ

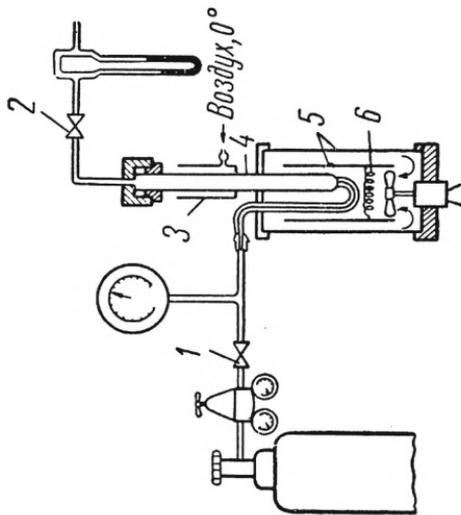


Рис. 26. Схема лабораторной установки для окисления циклогексана под давлением со стекляннм реактором:
 1 — входной вентиль; 2 — выходной вентиль; 3 — холодильник; 4 — реактор; 5 — воздушный термостат; 6 — нагреватель

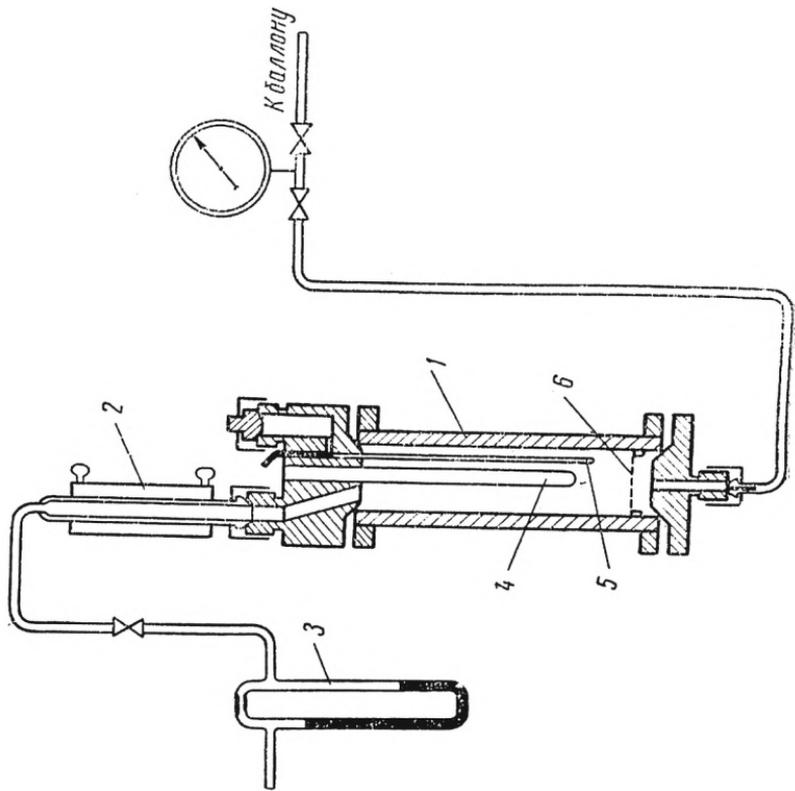


Рис. 27. Схема лабораторной установки для окисления циклогексана под давлением с загрузкой 30 мл:
 1 — реактор; 2 — холодильник; 3 — реометр; 4 — карман для термометра; 5 — трубка для отбора проб; 6 — сетчатое дно

лировались вентилями. Скорость воздуха замерялась на выходе системы реометром. После реометра отходящие газы подавались на анализ. Температура поддерживалась с помощью воздушной бани. Циркуляция воздуха вентилятором позволяла получать перепад температур, не превышающий 1°. Температура замерялась термпарой, помещаемой внутри бани. Верхняя часть пробирки была заключена в металлический кожух, служивший холодильником. Охлаждение достигалось продуванием воздуха, предварительно охлажденного до 0°.

Величина загрузки циклогексана составляла всего 3 мл. Возможность визуального наблюдения за протеканием реакции позволила довольно точно регистрировать момент появления в реакторе водно-кислотной фазы. Давление, при котором проводилось окисление в этой установке, равнялось 9 ат. Однако, как показали испытания, можно было работать и при давлениях до 20 ат без опасения разрыва реактора.

Для проведения кинетических исследований описанная установка малоудобна, так как конструкция ее не позволяет производить отбора проб по ходу реакции. От этого недостатка свободна установка с автоклавом, рассчитанным на загрузку в 20—30 мл циклогексана. Все детали установки выполнены из нержавеющей стали. Схема установки, изображенная на рис. 27, является точным повторением схемы автоклавной установки, рассчитанной на загрузку 0,3 л. При величине загрузки в 25 мл максимальный объем отбираемой для анализа пробы не превышал 1,5 мл. Вследствие этого к конструкции устройства для отбора проб предъявлялись особые требования: необходимо было добиться, во-первых, того, чтобы объем коммуникаций, ведущих из реактора к пипетке высокого давления, был минимальным; во-вторых, при малом диаметре коммуникаций важно было, чтобы они на большей части своей длины обогревались во избежание засорения вследствие кристаллизации адипиновой кислоты; наконец, было необходимо предусмотреть удобство извлечения пробы и в случае необходимости промывки пипетки высокого давления.

Всем этим требованиям удовлетворяет конструкция, показанная на рис. 28. Ее особенностью является то, что пипетка высокого давления целиком расположена в толще автоклавной крышки. Штуцер 1 составляет единое целое с крышкой автоклава. Вентиль 2 имеет сальниковые кольца из тефлона. Отрезок коммуникации 3 высверливается со стороны объема 4, после чего отверстие 5 заклепывается. К штуцеру пипетки высокого давления накидной гайкой присоединяется запираю-

ший конус 6. При взятии отбора объем автоклава с помощью вентиля 2 на несколько секунд сообщается с объемом пипетки. После этого накидная гайка осторожно свинчивается, и жидкость из объема 4 отбирается обычной пипеткой. Для проведения промывочного отбора объем 4 закрывают с помощью конуса, имеющего выступ (на рисунке показан пункти-

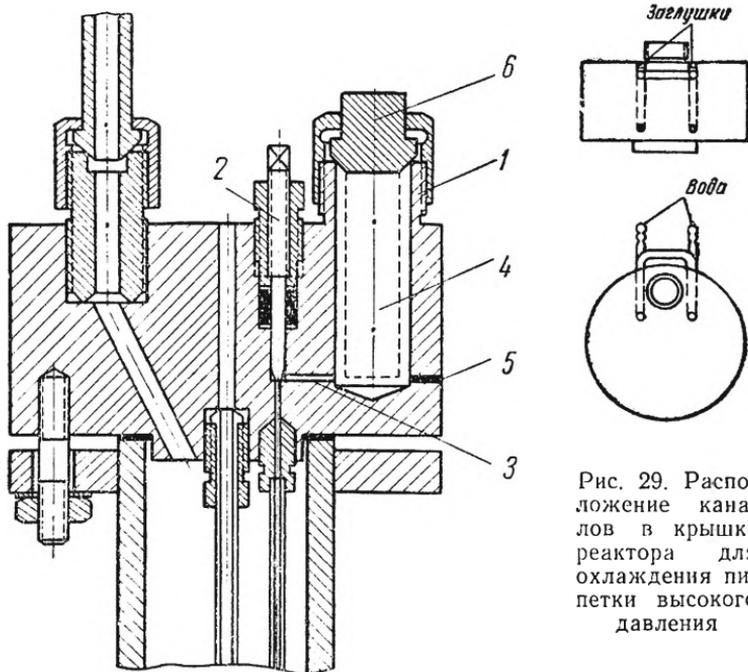


Рис. 28. Разрез крышки реактора на загрузку в 30 мл циклогексана

Рис. 29. Расположение каналов в крышке реактора для охлаждения пипетки высокого давления

ром). При этом объем отбора уменьшается до 0,5 мл при общем объеме коммуникаций, равном 0,2 мл. Наличие пипетки высокого давления позволяет не только отбирать пробы для анализа, но и производить добавки различных веществ по ходу реакции. Для этой цели используется добавочная коммуникация, имеющая на конце конус с накидной гайкой. Порядок работы при этом тот же, что и для установки с реактором на 0,3 л загрузки.

Как уже указывалось, окисление циклогексана проводится при температуре 130—160°. В связи с этим нормальное функ-

ционирование приспособления для отбора проб возможно только при охлаждении объема 4. Для этой цели в крышке автоклава засверлены каналы, как это показано на рис. 29. В местах выхода вертикальных каналов на верхнюю сторону крышки ввинчены латунные заглушки, которые затем были подвергнуты расклепке. Выходы нижних каналов на боковую поверхность крышки снабжены оливками, к которым подводится вода. Эта система обеспечивает поддержание температуры крышки в зоне объема 4 (см. рис. 28) на уровне комнатной температуры при нагреве самого автоклава до 150°.

§ 5. Особенности газового анализа в установках для окисления циклогексана

За протеканием окисления удобно следить по количеству кислорода в воздухе на выходе из установки. Количество образовавшегося CO_2 позволяет оценить размер вторичных процессов превращения продуктов окисления. Так как в реакторе наряду с жидкой фазой всегда присутствует газо-паровая фаза, то в результаты газовых анализов должны быть внесены некоторые поправки. Величина первой поправки зависит от того, насколько интенсивно газ, находящийся над жидкостью, подвергается перемешиванию. Если это перемешивание за счет диффузии и конвекции настолько велико, что содержание различных компонентов газовой смеси успевает усредняться практически мгновенно, то концентрации кислорода и CO_2 в газо-паровой фазе будут отличаться от концентраций в газе непосредственно после выхода его из жидкой фазы. Допустим, что объем газо-паровой фазы равен V , а скорость прохождения воздуха w . Допустим также, что по всему объему концентрация a компонента A вследствие очень интенсивного перемешивания поддерживается одинаковой.

Газ, выходящий из циклогексановой фазы, имеет концентрацию компонента A , равную a' . Тогда за момент времени dt в объем V поступает $wa'dt$ и выходит $wadt$ компонента A . Разность двух этих величин даст накопление компонента A в объеме V , обуславливающее приращение его концентрации на величину

$$da = \frac{wa' dt - wa dt}{V};$$

откуда получаем

$$\frac{da}{dt} = \frac{w}{V} (a' - a).$$

Разность ($a' - a$) представляет собой ту поправку, которую нужно внести в измеренную концентрацию a , чтобы найти величину a' .

$$a' - a = \frac{V}{w} \frac{da}{dt}.$$

Как видно, эта величина тем меньше, чем больше скорость газа и чем меньше объем газо-паровой фазы и скорость изменения концентрации компонента A . Если в объеме газо-паровой фазы интенсивное перемешивание отсутствует и усреднение концентраций происходит сравнительно медленно, то в этом случае поправка

$$a' - a < \frac{V}{w} \frac{da}{dt}.$$

Так как ламинарного режима в газо-паровой фазе достичь практически невозможно, то удобнее всего подбором размеров газового объема добиться, чтобы поправка $a' - a$ была пренебрежимо мала. Обычно это достигается, если

$$\frac{V}{w} < 10 \text{ мин.}$$

Другая поправка, которую нужно учитывать при обработке результатов газометрических анализов, связана с тем, что момент отбора газовой пробы не совпадает с моментом реакции. При полной турбулизации газо-паровой фазы необходимо учитывать лишь время, потребное для перемещения газа по выпускной коммуникации. При отсутствии турбулизации поправка должна исчисляться с учетом времени, необходимого для перемещения элемента объема газа от поверхности жидкой фазы до выхода из системы.

Описанная выше лабораторная установка для окисления циклогексана регулируется на постоянство скорости газа на выходе. Замер скорости газа на входе в реактор значительно сложнее и не является необходимым, так как количество поглощаемого в процессе реакции кислорода может быть достаточно точно вычислено и без этого.

Обозначим концентрацию кислорода в воздухе, входящем в реактор, через $a_0\%$, в отходящем — $a\%$ и содержание в нем CO_2 — $b\%$. Содержание CO_2 во входящем воздухе, как правило, пренебрежимо мало. Если w_0 — скорость входящего воз-

духа и w — скорость выходящего, то скорость поглощения кислорода выразится следующим образом:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{21w_0 - aw}{100}.$$

Так как количество азота и инертных газов никаким изменением не подвергается, то между скоростью газа на входе и на выходе будет существовать следующее соотношение:

$$w_0 = \frac{w(100 - a - b)}{79}.$$

Подставляя это выражение в предыдущее, получаем

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{w}{79} (21 - a - 0,21b). \quad (\text{III}, 1)$$

Графическое интегрирование этого уравнения позволяет определить общее количество поглощенного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 3. Госгиптехиздат, М., 1951, стр. 76.
2. Timmermans J. Physicochemical constants of pure organic compounds. N. Y., 1950, pp. 193—194.
3. Березин И. В. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана и *n*-гептана кислородом воздуха под давлением. Канд. дис. МГУ, 1953.
4. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Госхимтехиздат, Л., 1934.
5. Иост В. Взрывы и горение в газах. ИЛ, М., 1952.
6. Massomias M., Townsend D. T. A. The spontaneous ignition under pressure of typical knocking and non-knocking fuels: heptane, octane, isooctane, diisopropyl ether, acetone, benzene. J. Chem. Soc., 238, 1938.
7. Mardles E. W. J. The oxidation of fuel vapours in air. Trans. Faraday Soc., 27, 712, 1931.
8. Jones G. W. Inflammation limits and their practical application in hazardous industrial operations. Chem. Revs, 22, 1, 1938.
9. Landolt-Börnstein Tabellen, 5 Aufl., III Ergänzungsband, III Teil, 1936, S. 2957—8.
10. Drossbach O. Oxidation of cyclohexanol. U.S.A. pat. 2285914. 6.XII 1940.
11. Reuter W., Neumann W., Dietrich W. Verfahren zum Waschen der bei die Oxydation von Cyclohexanen entstehende Abgase. BRD. pat. 921026, 29.III 1952.
12. Simon W., Waldmann H. J., Plauth E., Melan R. Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon durch Oxydation von Cyclohexan. B. R. D. pat 1046610, 15.VI 1955.

13. Березин И. В., Емелин А. А., Константинов А. А. Лабораторная установка для кинетического исследования окисления углеводородов под давлением в жидкой фазе. «Азерб. нефт. хоз.», № 6, 15, 1954.

14. Фурман М. С., Бадриан А. С., Виноградская М. В., Гольтязева Н. А. Каталитическое окисление циклогексана (воздухом под давлением) в полупродукты для синтеза капролактама и нейлона. Тр. ГИАП, вып. 9. Госхимиздат, М., 1959, стр. 248.

15. Березин И. В., Вартанян Л. С., Дзантиев Б. Г., Казанская Н. Ф., Эмануэль Н. М. Изучение последовательности превращения главных промежуточных продуктов жидкофазного окисления циклогексана методом меченых атомов. «Ж. физ. хим.», 31, 340, 1957.

16. Казанская Н. Ф. Исследование превращений промежуточных продуктов при окислении циклогексана в жидкой фазе. Канд. дис. МГУ, 1959.



ГЛАВА IV

КИНЕТИКА НЕКАТАЛИЗИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

§ 1. Кинетический и диффузионный режимы окисления

Общая скорость жидкофазного окисления любого органического соединения зависит в основном от двух факторов: реакционной способности этого соединения и скорости растворения кислорода. Взаимодействие этих факторов приводит к установлению в процессе реакции определенной концентрации растворенного кислорода, которая влияет на общую скорость окисления.

Рассмотрим простейшую модель. Процесс растворения кислорода в циклогексане можно разбить на три этапа: 1) диффузия кислорода из газовой фазы, где его концентрация постоянна и равна $[O_2]_г$, к поверхности раздела фаз; 2) растворение кислорода; 3) перенос растворенного кислорода от границы раздела в глубь жидкой фазы. Общая скорость первого процесса пропорциональна разности концентраций кислорода в газовой фазе вдали от поверхности $[O_2]_г$ и в непосредственной близости к ней $[O_2]_г^n$, скорости перемешивания ω и площади поверхности S :

$$\omega_1 = \alpha ([O_2]_г - [O_2]_г^n) \omega S, \quad (IV, 1)$$

где α — коэффициент пропорциональности.

Концентрации кислорода в газовой и жидкой фазах бесконечно близко к поверхности раздела связаны между собой выражением

$$[O_2]_ж^n / [O_2]_г^n = \gamma; \quad (IV, 2)$$

γ — коэффициент Генри или близкая к нему величина, $[O_2]_{\text{ж}}^n$ — концентрация кислорода в поверхностном слое циклогексана.

Скорость переноса растворенного кислорода от поверхности в глубь жидкой фазы также пропорциональна величине этой поверхности, разности концентраций кислорода и скорости перемешивания:

$$\omega_2 = \beta ([O_2]_{\text{ж}}^n - [O_2]_{\text{ж}}) \omega S, \quad (\text{IV, 3})$$

где $[O_2]_{\text{ж}}$ — концентрация в толще жидкой фазы, а β — коэффициент пропорциональности.

В стационарных условиях $\omega_1 = \omega_2 = \omega_p$ (IV, 4), где ω_p — скорость реакции окисления. Примем, что $\omega_p = k[O_2]_{\text{ж}} [\text{RH}]$ (IV, 5). Используя соотношения (IV, 1) — (IV, 5), получаем

$$[O_2]_{\text{ж}} = \frac{\alpha\beta\omega S [O_2]_r}{k(\beta + \alpha/\gamma) [\text{RH}] + \alpha\beta\omega S/\gamma},$$

что приводит к выражению для скорости реакции

$$\omega_p = \frac{k\alpha\beta\omega S [O_2]_r [\text{RH}]}{k(\beta + \alpha/\gamma) [\text{RH}] + \alpha\beta\omega S/\gamma}. \quad (\text{IV, 6})$$

Рассмотрим случай, когда $k(\beta + \alpha/\gamma) [\text{RH}] \ll \alpha\beta\omega S/\gamma$.

Это соответствует малой скорости реакции окисления по сравнению со скоростями транспорта кислорода в зону реакции. Пренебрегая первыми двумя членами знаменателя по сравнению с третьим, получим из (IV, 6)

$$\omega_p = k\gamma [O_2]_r [\text{RH}].$$

Таким образом, в этих условиях скорость окисления зависит только от кинетических свойств углеводорода, определяемых величиной константы скорости — k . Условия и скорость транспорта кислорода на скорость реакции не влияют (независимость ω_p от α , β , ω , S). Такой режим называется кинетическим.

Если скорость окисления велика по сравнению со скоростью подвода кислорода в зону реакции, то $k(\beta + \frac{\alpha}{\gamma}) [\text{RH}] \gg$

$$\gg \alpha\beta\omega \frac{S}{\gamma}$$

$$\omega_p = \frac{\alpha\beta\omega S}{\beta + \alpha/\gamma} [O_2]_r.$$

В этом случае скорость реакций не зависит от кинетических свойств окисляемого соединения и определяется скоростью диффузии и растворения кислорода. Такой режим называется диффузионным.

Рассмотрение более сложных моделей приводит также к выводу о существовании двух режимов реакции окисления. Признаком кинетического режима является независимость скорости окисления от скорости подачи кислорода (увеличение α и S) и размешивания (увеличение ω). Указанием на существование диффузионной области является слабая зависимость скорости окисления от температуры. Это связано с тем, что все коэффициенты, характеризующие перенос кислорода, слабо зависят от температуры, в то время как для величины k существует сильная экспоненциальная зависимость.

Вопрос о диффузионном или кинетическом режиме окисления весьма важен. Кинетические измерения могут быть полноценными лишь в том случае, если для всех температур найден кинетический режим окисления. В случае диффузионного режима переход к кинетическому режиму может быть осуществлен путем увеличения скорости подачи кислорода и скорости перемешивания.

При больших концентрациях кислорода скорость окисления перестает зависеть от его концентрации [1]. Это связано с тем, что в этих условиях лимитирующей стадией окисления становится не присоединение радикала R' к кислороду, а реакция продолжения цепи с участием перекисного радикала ($ROO' + RH \rightarrow ROOH + R'$), скорость которой от концентрации кислорода не зависит. При этом автоматически осуществляется кинетический режим.

Для этого случая имеем

$$\omega_p = k' [RH]^n, \quad (IV, 7)$$

где k' — функция констант скоростей ряда элементарных реакций. Используя (IV, 1) — (IV, 4) и (IV, 7), получаем

$$[O_2]_{ж} = \gamma [O_2]_r - \frac{\beta + \alpha/\gamma}{\alpha^2 \omega S / \gamma} k' [RH]^n.$$

Для всех газов и жидкостей $\gamma \ll 1$, а $\alpha > \beta$. Поэтому $\alpha/\gamma \gg \beta$ и можно β пренебречь:

$$[O_2]_{ж} = \gamma [O_2]_r - \frac{k'}{\beta \omega S} [RH]^n. \quad (IV, 8)$$

Обозначим через $[O_2]_{ж}^*$ ту концентрацию кислорода, при которой скорость окисления перестает зависеть от его концент-

рации. Тогда условие проведения окисления при заведомо кинетическом режиме запишется следующим образом:

$$[\text{O}_2]_{\text{ж}} \geq [\text{O}_2]_{\text{ж}}^*,$$

а после подстановки в (IV, 8)

$$\frac{k' [\text{RH}]^n}{\beta \omega S} \leq \gamma [\text{O}_2]_{\text{г}} - [\text{O}_2]_{\text{ж}}^*. \quad (\text{IV}, 9)$$

Условию (IV, 9) можно удовлетворить тремя путями: увеличением скорости перемешивания, величины поверхности и парциального давления кислорода в газовой фазе. Так как окисление циклогексана проводится при повышенных давлениях, то условие (IV, 9) выполняется даже при относительно небольшой поверхности соприкосновения фаз и малой интенсивности перемешивания.

§ 2. Скорость поглощения кислорода и накопления продуктов реакции

Скорость поглощения кислорода характеризует протекание процесса окисления в целом. Кислород в начальные моменты реакции идет в основном на окисление исходного углеводорода. По мере развития реакции он начинает расходоваться также на окисление промежуточных соединений.

При изучении процессов окисления углеводородов, для которых реакция может с заметной скоростью протекать при атмосферном давлении, контроль за поглощением кислорода удается провести, регистрируя изменение объема или давления газа в закрытой аппаратуре. В реакции окисления циклогексана, проводимой воздухом при давлении 10—100 ат, за расходом кислорода удобнее следить по изменению его концентрации в отходящих газах, производя расчет скорости поглощения по уравнению (III, 1). Скорость поглощения кислорода в течение начального периода времени (период индукции) очень мала, затем она резко возрастает, достигает некоторого предельного значения и затем начинает медленно уменьшаться [2, 3]. На рис. 30 показано изменение во времени скорости окисления 250 мл циклогексана в стальном реакторе при давлении 33 ат, температуре 145° и скорости воздуха на выходе 38 л н. т. д. в час. На графике отчетливо виден период индукции, период самоускоренного развития реакции и стационарный период.

Период индукции обусловлен малой скоростью зарождения цепей в начале реакции. Ускорение процесса связано с накоплением продуктов, обуславливающих вырожденное разветвление. В ходе реакции концентрация этих продуктов до-

стигает стационарного значения, что приводит к установлению постоянной скорости окисления. Графическое интегрирование кривой, приведенной на рис. 30, дает зависимость количества поглощаемого кислорода от времени реакции.

Кинетические кривые накопления отдельных продуктов дают более детальное представление о том, как протекает во времени процесс окисления. Для получения этих кривых отбирают по ходу реакции пробы, которые затем анализируют

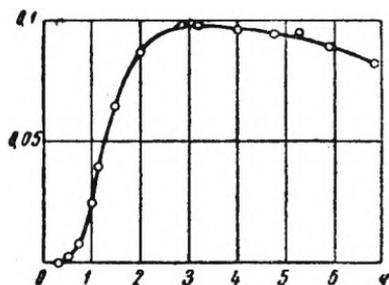


Рис. 30. Зависимость скорости поглощения кислорода от времени (145° , 33 ат, стальной реактор, количество циклогексана 250 мл, скорость воздуха 38 л н. т. д. в час).

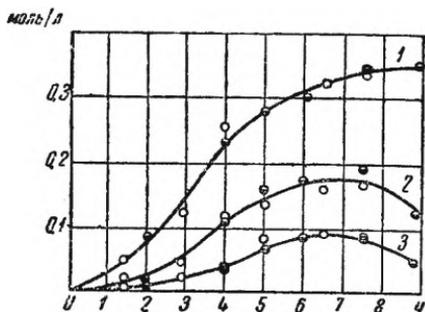


Рис. 31. Кинетика накопления в верхнем слое продуктов окисления циклогексана (135° , 33 ат, скорость воздуха 38 л н. т. д. в час на 250 мл C_6H_{12} , стальной реактор): 1—циклогексанон; 2—циклогексанол; 3—гидроперекись циклогексила

на содержание тех или иных продуктов. Максимальная величина отбираемой пробы определяется методами, используемыми для анализа. Для проведения анализа каждого продукта описанными в гл. II методами необходимо в среднем 0,5—1 мл окисленного циклогексана. Таким образом, минимальный объем пробы равен 2,5—5 мл. При загрузке циклогексана 200—250 мл, не нарушая существенно протекания реакции, можно взять 10—15 проб. Этого вполне достаточно для получения достоверных кинетических кривых. При малой загрузке (20—30 мл) объем проб может быть уменьшен до 1,5—2 мл; при этом соответственно сокращается расход циклогексана на отдельные анализы: 0,25 мл для гидроперекиси, 0,5 мл для циклогексанона + циклогексанола, 0,25 мл для кислоты и 0,5 мл для эфиров [4, 5].

На рис. 31 показаны кинетические кривые накопления в верхнем слое гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и

циклогексанола при окислении циклогексана (стальной реактор, 135°, 33 ат). Экспериментальные точки на этих кривых относятся к двум различным опытам. Как мы видим, в этих опытах получена удовлетворительная воспроизводимость, что достигалось тщательной промывкой реактора после каждого опыта [2].

На рис. 32 показаны кинетические кривые накопления продуктов в верхнем слое для окисления при 145°. Как видно,

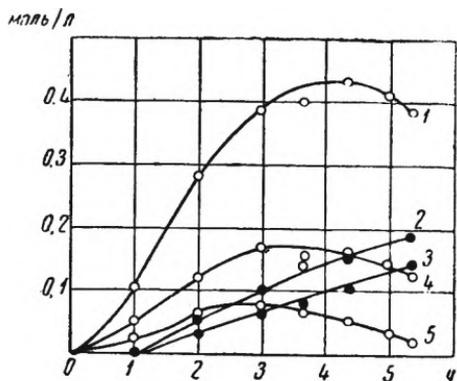


Рис. 32. Кинетика накопления в верхнем слое продуктов окисления циклогексана (145°, 33 ат, скорость воздуха 38 л н. т. д. в час на 250 мл C_6H_{12} , стальной реактор):

1—циклогексанон; 2—эфиры;
3—кислоты; 4—циклогексанол;
5—гидроперекись циклогексила

кислоты и сложные эфиры появляются значительно позже, чем остальные продукты; это связано со вторичным характером их образования.

Гидроперекись циклогексила, циклогексанол и циклогексанон являются промежуточными продуктами. В связи с этим их кинетические кривые должны иметь максимумы, что и наблюдается на опыте. В точке максимума скорости образования и расходования веществ равны. Скорость образования гидроперекиси циклогексила пропорциональна концентрации циклогексана, которая практически не меняется в ходе реакции, так как конечные продукты нерастворимы в циклогексане и переходят в водно-кислотный слой. Поэтому следовало

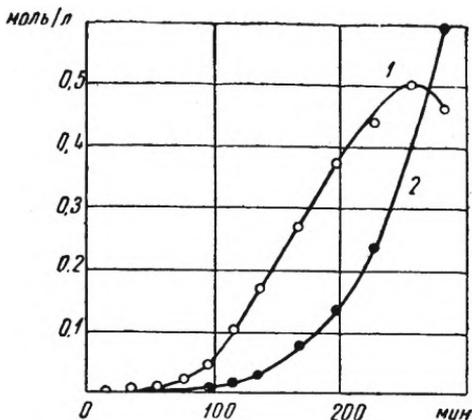


Рис. 33. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана, усредненная на общий объем верхнего и нижнего слоев (140°, 30 ат, стальной реактор):

1—циклогексанон; 2—адипиновая кислота

ожидать, что максимум на кинетической кривой гидроперекиси будет сильно растянут, а падение концентрации к концу реакции не будет превышать нескольких процентов от максимальной величины. Те же самые соображения должны были бы быть справедливы для циклогексанола и циклогексанона.

В действительности на опыте наблюдается существенно иная картина: после достижения максимума концентрации промежуточных продуктов в ходе реакции быстро уменьшаются. Анализ этого явления [6] показал, что оно связано с изменением по ходу реакции окисления скоростей образования и расходования промежуточных продуктов. Например, максимум на кинетической кривой гидроперекиси связан в основном с тем, что по мере протекания реакции увеличивается концентрация кислот, которые ускоряют распад гидроперекиси и понижают ее концентрацию. Уменьшение концентрации циклогексанола после достижения максимума, помимо всего прочего, связано с образованием водно-кислотного слоя, куда по мере его увеличения переходит значительное количество спирта (см. гл. II, § 4).

Образование этого слоя, как уже указывалось, затрудняет изучение кинетики окисления циклогексана. Помимо того что при этом искажаются кинетические кривые для промежуточных продуктов (особенно для циклогексанола), возникают трудности определения выходов кислот и эфиров, так как в пробах соотношение между слоями может быть иным, нежели в реакторе. Это затруднение можно преодолеть, добиваясь проведения реакции при интенсивном диспергировании водно-кислотного слоя путем перемешивания. После разделения слоев в пробе определяют их весовое отношение и проводят анализ каждого слоя в отдельности. Таким путем были получены кинетические кривые, изображенные на рис. 33 (140° , 30 ат [7]; концентрации продуктов даны на общий объем слоев).

Значительный интерес представляет изучение кинетики реакции при различных температурах. На рис. 34 изображены кинетические кривые поглощения кислорода, полученные при температурах 125, 135, 145 и 155° [4]. Повышение температуры способствует сокращению периода индукции и возрастанию максимальной скорости поглощения кислорода. Температурной зависимости максимальной скорости соответствует энергия активации, равная 27 ккал/моль.

На рис. 35 изображена кинетика накопления гидроперекиси циклогексила при тех же температурах [4]. Величина максимальной концентрации имеет тенденцию к увеличению с

ростом температуры, причем $E_{\text{макс}} \approx 2$ ккал/моль. Максимум на кривой для 145° ниже, чем следовало бы ожидать, что, по видимому, обусловлено случайными причинами. Для того чтобы охарактеризовать температурную зависимость скорости накопления гидроперекиси, следует исходить из опреде-

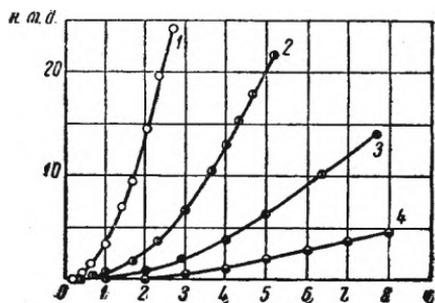


Рис. 34. Кинетика поглощения кислорода при различных температурах (250 мл C_6H_{12} , 33 ат, скорость воздуха 38 л н. т. д. в час, стальной реактор): 1— 155° , 2— 145° ; 3— 135° ; 4— 125°

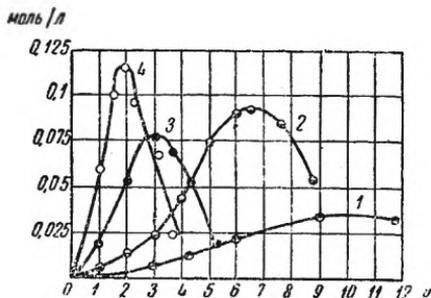


Рис. 35. Кинетика накопления гидроперекиси циклогексила при различных температурах (33 ат, скорость воздуха 38 л н. т. д. в час на 250 мл C_6H_{12} , стальной реактор): 1— 125° ; 2— 135° ; 3— 145° ; 4— 155°

ленных представлений о механизме реакции. Накопление гидроперекиси циклогексила, которая образуется по цепному механизму и ионный и молекулярный распад которой невелик и им можно пренебречь, описывается следующим уравнением:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2[\text{RH}]n = k_2k_3\frac{1}{2}k_6^{-\frac{1}{2}}[\text{RH}][\text{ROOH}]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{IV}, 10)$$

Интегрируя это выражение, получаем

$$[\text{ROOH}] = \frac{k_2^2k_3}{4k_6} [\text{RH}]^2t^2. \quad (\text{IV}, 11)$$

Здесь k_2 — константа скорости реакции продолжения цепи, k_3 — константа скорости реакции вырожденного разветвления и k_6 — константа скорости реакции гибели активных центров, n — их концентрация, $[\text{RH}]$ — концентрация циклогексана.

Из (IV, 11) получаем

$$t = \frac{2\sqrt{k_6[\text{ROOH}]}}{k_2\sqrt{k_3}}.$$

При различных температурах одна и та же концентрация гидроперекиси достигается в различное время, которое определяется в основном величинами k_2 и k_3 , так как k_6 от температуры не зависит.

Следовательно,

$$\tau_1 = \frac{t'}{t''} = \frac{k_2'' \sqrt{k_3'}}{k_2' \sqrt{k_3''}} \quad (IV, 12)$$

Величина η показывает, в каком масштабе нужно преобразовать друг к другу абсциссы кинетических кривых, чтобы они наложились на одну кривую, принятую за стандарт. Как видно из (IV, 12),

$$E_\tau = E_2 + \frac{1}{2} E_3.$$

Если принять за стандартную кинетическую кривую гидроперекиси циклогексила при 145° , то для начальных участков кривых рис. 35 получим следующие значения коэффициентов преобразования: при $125^\circ \eta=6$; $135^\circ \eta=2,4$; $145^\circ \eta=1$;

$155^\circ \eta=0,5$. В координатах $\lg \eta - \frac{1}{T}$ получается линейная зависимость, из которой $E_\eta = 29$ ккал/моль. Энергию активации реакции распада гидроперекиси циклогексила в процессе окисления циклогексана можно найти, если известен температурный ход ее максимальной концентрации. С учетом распада гидроперекиси в уравнении (IV, 10) появляется дополнительный член, учитывающий ее расхождение:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2[\text{RH}] \sqrt{\frac{k_3[\text{ROOH}]}{k_6}} - k_m[\text{ROOH}],$$

где k_m — константа скорости молекулярного распада. В точке максимума

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = 0,$$

откуда

$$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2^2 k_3}{k_m^2 k_6} [\text{RH}]^2.$$

Из этого выражения видно, что температурный ход $[\text{ROOH}]_{\text{макс}}$ соответствует энергии активации

$$E_{\text{макс}} = 2E_2 + E_3 - 2E_m = 2(E_\eta - E_m) = 2 \text{ ккал/моль}.$$

Отсюда

$$E_m = E_\eta - 1/2 E_{\text{макс}} = 28 \text{ ккал/моль.}$$

Величины энергии активации распада различных перекисей близки между собой. Поэтому следует ожидать, что энергии активации, вычисленные рассмотренным выше методом, по начальным участкам кинетических кривых гидроперекисей должны быть близки для различных углеводов. Для окисления *n*-декана расчет, по данным [8], дает также величину 28 ккал/моль.

На рис. 36 приведены кинетические кривые накопления циклогексанона и циклогексанола при различных температурах

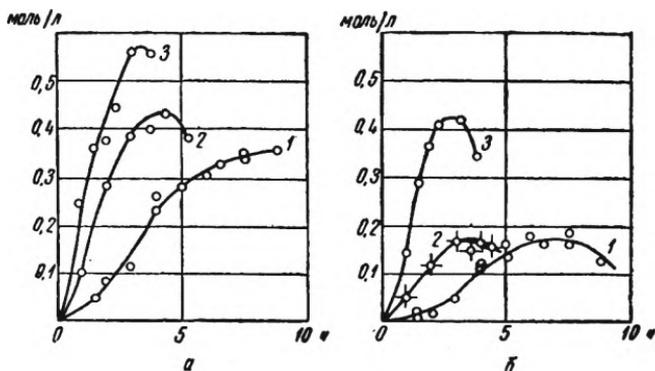


Рис. 36. Кинетика накопления циклогексанона (а) и циклогексанола (б) при различных температурах (33 ат, скорость воздуха 38 л н.т.д. в час на 250 мл C_6H_{12} , стальной реактор):
1 — при 135°; 2 — при 145°; 3 — при 155°

рах [2, 4]. Максимальная концентрация циклогексанона растет с увеличением температуры. Для циклогексанола максимальная концентрация при температурах 135—145° одинакова, что, по-видимому, связано с особенностями фазообразования в этих экспериментах. В общем следует считать, что с ростом температуры максимальная концентрация циклогексанола также увеличивается.

Изменение максимальной концентрации промежуточного продукта с температурой связано с различием в энергиях активации процессов его образования и расходования. Возрастание максимальной концентрации промежуточного продукта с температурой указывает на то, что энергия активации процесса образования выше, чем энергия активации

процесса расходования. Из зависимости $\lg[C_6H_{10}O]_{\text{макс}}$ от $\frac{1}{T}$ может быть получена разность энергий активации реакций образования и расхода циклогексанона. Величина, полученная по данным рис. 36, равна ~ 5 ккал/моль (см. гл. I, § 5).

§ 3. Кинетическое поведение промежуточных продуктов реакции

Продукты окисления циклогексана оказывают определенное влияние на скорость реакции. Этот вопрос можно выяснить, поставив эксперименты по окислению циклогексана с добавками различных веществ. Наибольший интерес представляет выяснение роли гидроперекиси циклогексила в реакции, так как в случае окисления других углеводородов радикальный распад гидроперекиси обеспечивает в реакции основную массу вырожденных разветвлений реакционных цепей. Теоретическое рассмотрение особенностей окисления углеводородов с добавками разветвляющего цепи вещества [9] показывает, что при концентрациях этого вещества, соответствующих максимально достигаемым в реакции, окисление начинается без всякого периода самоускорения со скоростью, равной максимальной скорости окисления чистого углеводорода. Если концентрация вещества разветвляющего цепи выше максимальной, то начальная скорость также выше максимальной скорости. Наконец, при концентрации добавляемого вещества ниже максимальной должен сохраняться период самоускорения.

На рис. 37 изображены кинетические кривые накопления промежуточных продуктов окисления циклогексана в стальном реакторе при 145° и 33 ат с добавкой гидроперекиси циклогексила, концентрация которой несколько превышает максимальную (0,135 моль/л вместо 0,09—0,11 моль/л) [2]. Сопоставление кривых этого рисунка с кривыми рис. 32 показывает, что добавка гидроперекиси практически не сказалась на скорости реакции; период самоускорения полностью сохранился. Это говорит о том, что гидроперекись циклогексила при окислении циклогексана в стальном сосуде не является тем веществом, которое обеспечивает основную часть актов разветвления реакционных цепей.

К иным результатам приводят опыты с добавками циклогексанона [2, 4] (рис. 38). Из рисунка видно, что добавки этого вещества вызывают сильное ускорение реакции окисления. При концентрации добавляемого циклогексанона, не-

сколько меньшей предельной (0,35 моль/л), начальная скорость накопления гидроперекиси циклогексила составляет 0,03 моль/л·ч. В тех же условиях при окислении чистого циклогексана максимальная скорость накопления гидроперекиси циклогексила равна 0,035 моль/л·ч. Все эти факты указывают на то, что при окислении циклогексана в стальном реакторе циклогексанон яв-

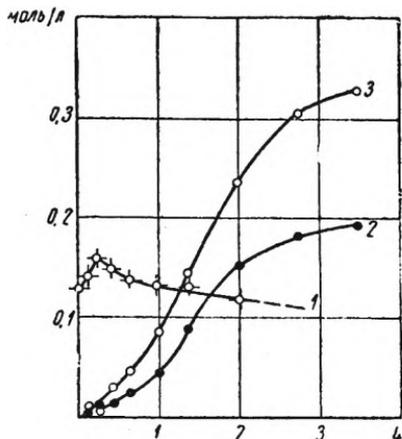


Рис. 37. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана с добавкой гидроперекиси циклогексила (145°, 33 ат, стальной реактор): 1—гидроперекись; 2—циклогексанол; 3—циклогексанон

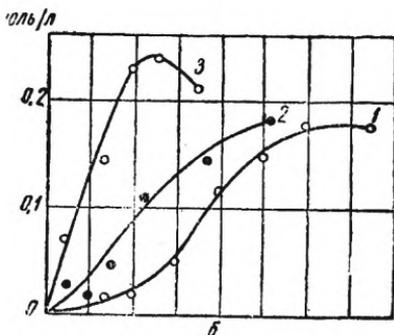
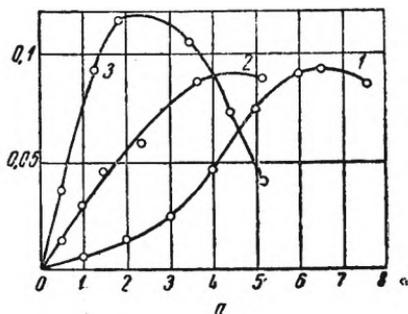


Рис. 38. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана с добавками циклогексанона:
а—гидроперекись циклогексила;
б—циклогексанол (33 ат, 135°, стальной реактор):
1—без добавки; 2—добавка 4,6%; 3—добавка 12,5%

ляется соединением, промежуточные реакции которого обеспечивают основную массу вырожденных разветвлений.

О поведении спиртов в среде окисляющихся углеводородов долгое время существовали противоречивые представления. В настоящее время точно доказано, что в растворе циклогексанол окисляется в циклогексанон (см. гл. VI, § 4). Влияние циклогексанола на кинетику окисления циклогексана характеризуется рядом интересных особенностей. Добавка циклогексанола в исходный циклогексан тормозит реакцию окис-

ления, как это видно из рис. 39. Однако введение такого же количества циклогексанола в развившуюся реакцию практически не оказывает влияния на ее протекание [2, 4]. Из этого можно заключить, что циклогексанол является слабым ингибитором реакции окисления циклогексана. Тормозящее действие таких ингибиторов на вырожденно-разветвленную реакцию ослабевает по мере ее развития (гл. I, § 6).

Следует заметить, что, в то время как добавки циклогексанола к циклогексану тормозят его окисление, чистый циклогексанол окисляется в тех же условиях гораздо быстрее, чем чистый циклогексан. Действительно, скорость окисления циклогексана при 130° составляет 6, а циклогексанола $23 \text{ ммоль/л} \cdot \text{мин}$. Большая добавка циклогексанола, например 20%, уже ускоряет, а не тормозит окисление смеси [10]. Изменение действия различных по величине добавок циклогексанола на окисление чистого циклогексана можно понять, если учесть, что циклогексанол более реакционноспособен, чем циклогексан, а образующиеся из него радикалы менее активны, чем радикалы $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}\cdot$, образующиеся из циклогексана. Теоретически этот вопрос рассмотрен в гл. I.

Большие добавки циклогексанола к окисляющемуся циклогексану оказывают на реакцию еще одно действие — они повышают максимальную концентрацию циклогексанона в реакции. Если при окислении циклогексана при 130° максимальная концентрация циклогексанона составляет $0,35 \text{ моль/л}$, то при окислении этого углеводорода, содержащего 20% циклогексанола, максимальная концентрация циклогексанона составляет $0,9 \text{ моль/л}$. Это связано с тем, что циклогексанол, окисляясь в условиях реакции, образует циклогексанон. Чем больше добавка циклогексанола, тем выше скорость образования циклогексанона в развившейся реакции, тем выше его кинетически-равновесная концентрация и ускоряющее действие на реакцию.

Альдегидов среди продуктов окисления циклогексана сравнительно немного. Основную роль среди них играет адипиновой моноальдегид, являющийся предшественником адипиновой кислоты (подробно см. гл. VI). Малое содержание его среди продуктов реакции является следствием легкой окисляемости альдегидов. На рис. 40 представлены кинетические кривые продуктов окисления циклогексана (133° , 33 ат), проведенного с добавкой масляного альдегида [2, 4]. В первом же отборе анализ показывает полное отсутствие альдегида, окислившегося до масляной кислоты. Характерно, что окисление альдегида индуцировало окисление цикло-

гексана, причем на каждую молекулу вступившего в реакцию альдегида были вовлечены в окисление две молекулы углеводорода. После израсходования альдегида скорость окисления циклогексана резко уменьшалась. Эти факты указывают

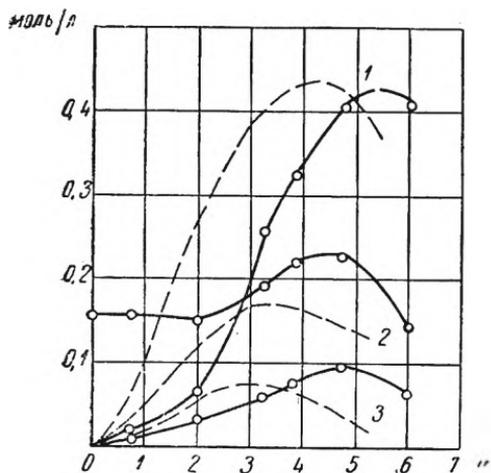


Рис. 39. Окисление циклогексана с добавкой циклогексанола (145°, 33 ат, стальной реактор). Пунктиром показана кинетика накопления продуктов при окислении в тех же условиях без добавки

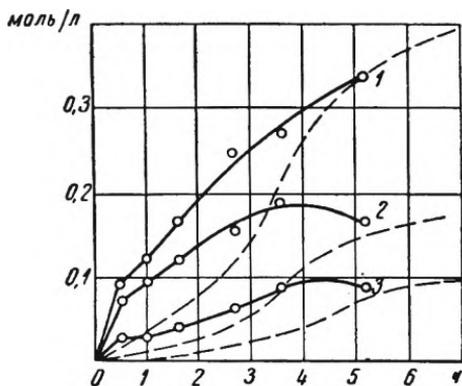


Рис. 40. Окисление циклогексана с добавкой масляного альдегида (добавка 0,1 моль/л, 135°, 33 ат, стальной реактор). Пунктиром показана кинетика накопления продуктов при окислении в тех же условиях без добавки:
1—циклогексанон; 2—циклогексанол; 3—гидроперекись циклогексила

на важную кинетическую роль альдегидов в реакции окисления углеводородов и, в частности, адипинового моноальдегида при окислении циклогексана.

§ 4. Действие ингибиторов на реакцию окисления циклогексана

Введение в окисляющийся циклогексан таких сильных ингибиторов, как α -нафтол и гидрохинон, приводит к остановке реакции независимо от того, введен ли ингибитор в начале или по ходу реакции. Это убедительно говорит о том, что окисление циклогексана является цепной реакцией.

При введении ингибитора, например α -нафтола, в окисляющийся циклогексан возникает торможение продолжительность которого прямо пропорциональна концентрации

известного ингибитора [7]. Следовательно, ингибитор расходуется в окисляющемся циклогексане только в результате реакции со свободными радикалами [11], и скорость его расходования должна быть пропорциональна скорости зарождения свободных радикалов. С одной молекулой фенола или нитрола обычно реагируют в реакции окисления два свободных радикала [11], поэтому скорость инициирования цепей в реакции равна удвоенной скорости расходования ингибитора.

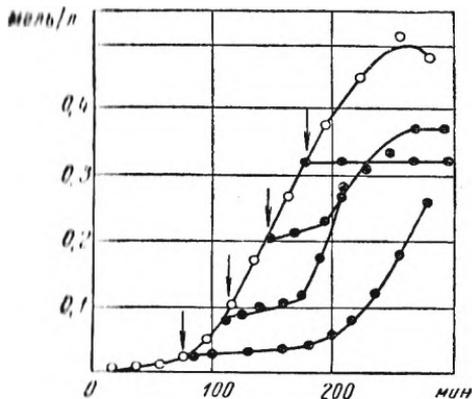


Рис. 41. Кинетические кривые накопления циклогексанона при ингибировании α -нафтолом (140° , 30 ат, стальной реактор): (○) — без ингибитора; (●) — с ингибитором. Стрелками показаны моменты введения α -нафтола

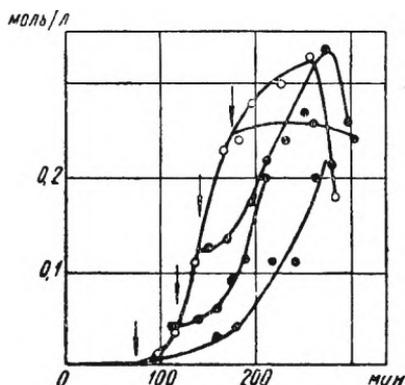


Рис. 42. Кинетические кривые накопления циклогексананола при ингибировании α -нафтолом (140° , 30 ат, стальной реактор): (○) — без ингибитора; (●) — с ингибитором. Стрелками показаны моменты введения α -нафтола

Использование ингибиторов позволяет определить скорость зарождения цепей в любой момент реакции окисления.

По изменению кинетических кривых накопления отдельных продуктов после введения в реакцию ингибитора можно судить о характере (цепном или нецепном) их образования и расходования (см. гл. I, § 6). Для реакции окисления циклогексана подобное исследование было проведено с применением α -нафтола [7]. Окисление проводилось в стальном реакторе при 140° . На различной глубине производилось введение в зону реакции определенных количеств α -нафтола. Оказалось, что накопление циклогексанона и циклогексананола после введения ингибитора резко замедляется (см. рис. 41 и 42). Это говорит о цепном характере образования и расхо-

дования этих продуктов. Аналогичная картина наблюдается на кинетических кривых образования кислот (рис. 43). Совсем по-другому ведет себя гидроперекись (рис. 44); ее концентрация уменьшается после введения ингибитора в окисляющийся циклогексан. Следовательно, здесь имеет место цепной механизм образования гидроперекиси и ее нецепной распад в реакции окисления циклогексана. Скорость зарож-

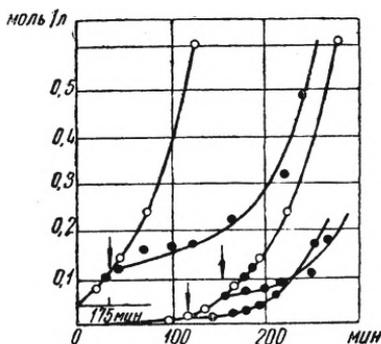


Рис. 43. Кинетические кривые образования кислот при ингибированном α -нафтолом окислении циклогексана (140° , 30 ат, стальной реактор):

(○) — без ингибитора; (●) — с ингибитором. Стрелками показаны моменты введения α -нафтола

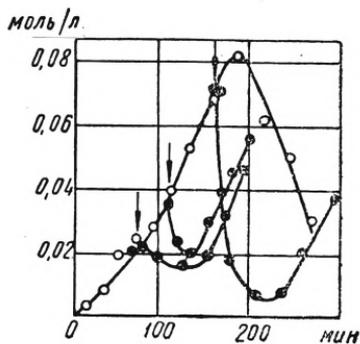


Рис. 44. Кинетические кривые гидроперекиси циклогексана при ингибированном α -нафтолом окислении циклогексана (140° , 30 ат, стальной реактор):

(○) — без ингибитора; (●) — с ингибитором. Стрелками показаны моменты введения α -нафтола

дения цепей, рассчитанная по скорости расходования ингибитора, резко возрастает в ходе реакции: если вначале она составляет $2,76 \cdot 10^{13}$ радикал/мл·сек, то на 175-ой минуте протекания реакции она достигает величины $8,1 \cdot 10^{15}$ радикал/мл·сек.

Имея кинетические кривые накопления основных продуктов реакции, можно установить скорость окисления циклогексана в любой момент времени. Отношение скорости его окисления к скорости иницирования цепей позволяет найти длину цепи для данного момента реакции. В ходе реакции длина цепи уменьшается (рис. 45), что и должно наблюдаться при квадратичном обрыве цепей. Однако, в то время как скорость иницирования цепей нарастает монотонно, длина цепи, уменьшаясь, проходит через минимум, а затем через макси-

мум и опять уменьшается. Это обстоятельство связано с изменением состава и суммарной активности радикалов в ходе реакции.

Величиной, пропорциональной константе скорости реакции продолжения цепи, является отношение $\frac{\omega_p}{\sqrt{\omega_0}}$, где ω_p — скорость окисления углеводорода, ω_0 — скорость зарождения цепей. В ходе реакции окисления циклогексана эта величина

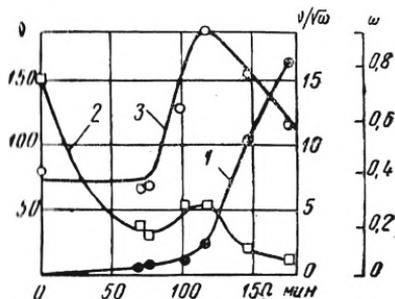


Рис. 45. Изменение в ходе реакции окисления циклогексана (140°, 30 ат, стальной реактор): 1 — скорости зарождения цепей ω_0 ; 2 — длины цепей v ; 3 — активности свободных радика-

$$\text{лов } \frac{\omega_p}{\sqrt{\omega_0}}$$

проходит через максимум (рис. 45). Это свидетельствует о том, что вначале по мере накопления промежуточных продуктов в системе появляются и участвуют в реакции более активные свободные радикалы, а затем они постепенно вытесняются менее активными (гл. I,

§ 7). Возможно, что появление активных радикалов связано с окислением и дальнейшим окислением циклогексанона, а образование малоактивных радикалов обусловлено конечными продуктами, например адипиновой кислотой.

Если сильные ингибиторы останавливают реакцию окисления и торможение прекращается только после израсходования их, то слабые ингибиторы лишь замедляют окисление, даже если их ввести в количестве нескольких процентов. Как

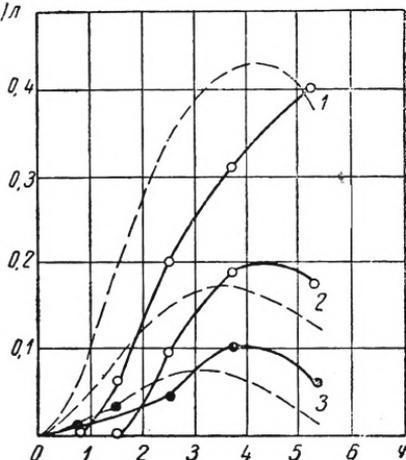


Рис. 46. Кинетика накопления продуктов окисления циклогексана с добавкой бензола — 0,1 моль/л (145°, 33 ат, стальной реактор). Пунктиром показана кинетика накопления продуктов в тех же условиях без добавки: 1 — циклогексанон; 2 — циклогексанол; 3 — гидроперекись циклогексила

уже говорилось выше, слабым ингибитором окисления циклогексана является циклогексанол — один из продуктов этой реакции. Слабым ингибитором окисления циклогексана является бензол. Как и в случае с циклогексанолом, введение бензола в начале реакции задерживает ее развитие, а введение бензола в идущую реакцию не оказывает на нее никакого действия [2, 4] (рис. 46). Такая картина, как уже говорилось, характерна для действия слабых ингибиторов на вырожденно-разветвленную цепную реакцию.

§ 5. Кинетика окисления циклогексана в стеклянном реакторе

Изложенные в предыдущих параграфах кинетические закономерности окисления циклогексана относятся к реакции в стальных автоклавах. Кинетика окисления циклогексана в стеклянном реакторе характеризуется рядом особенностей: процесс протекает труднее, чем в металлическом реакторе, и проходит поэтому при несколько более высокой температуре. Кинетика накопления отдельных продуктов при окислении циклогексана в стеклянном реакторе показана на рис. 47 [12]. Как и в случае окисления в стальном автоклаве, реакция носит автокаталитический характер, кинетические кривые гидроперекиси и циклогексанола проходят через максимум. Максимум на кривой циклогексанона наблюдается позднее, чем у гидроперекиси и спирта. Наивысшая концентрация кетона почти та же, что и при окислении в металлическом реакторе, а для спирта несколько ниже.

Наибольшие различия наблюдаются для кинетики накопления гидроперекиси циклогексанола. Ее концентрация в начале реакции заметно превышает концентрацию каждого из остальных продуктов и в точке максимума в 3—3,5 раза выше, чем у гидроперекиси при окислении в стальном реакторе. Такое различие в поведении гидроперекиси связано с тем, что при окислении в стеклянном реакторе она подвергается распаду со значительно меньшей скоростью, чем при окислении в реакторе из стали (подробнее см. гл. VI, § 3).

В опытах по окислению в стеклянном реакторе производился практически полный анализ продуктов окисления. Это позволило проследить кинетику расходования циклогексана и, сопоставив скорость его расходования с кинетикой накопления продуктов реакции, решить вопрос о том, какое из промежуточных веществ является причиной разветвления цепей.

На рис. 48 показана кинетическая кривая суммы всех продуктов окисления, которая эквивалентна кинетической кривой циклогексана, вступившего в реакцию. Здесь же показана кинетическая кривая гидроперекиси циклогексила и кривая изменения во времени скорости окисления, полученная дифференцированием первой кривой [5]. Как мы видим,

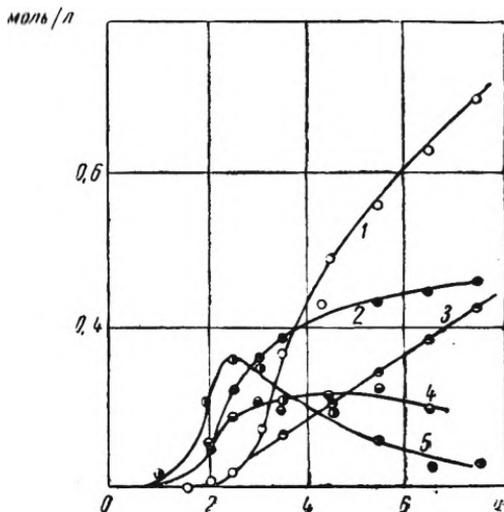


Рис. 47. Кинетика накопления продуктов при окислении циклогексана в стеклянном реакторе (155°, 9 ат):

1—адипиновая кислота; 2—циклогексанон; 3—CO₂; 4—циклогексанол; 5—гидроперекись циклогексила

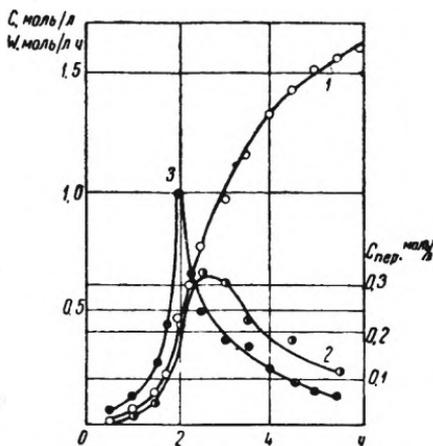


Рис. 48. Кинетика расходования циклогексана при окислении в стеклянном реакторе (155°, 9 ат):

1—кинетическая кривая вступившего в реакцию циклогексана; 2—кинетическая кривая гидроперекиси; 3—кривая изменения скорости окисления циклогексана в реакции

и начале реакции количество окислившегося циклогексана весьма близко к концентрации образовавшейся гидроперекиси циклогексила. Скорость окисления проходит через весьма резкий максимум, который предшествует максимуму на кинетической кривой гидроперекиси циклогексила.

Если при окислении циклогексана в стеклянном реакторе гидроперекись циклогексила является главным разветвляющим агентом, то следует ожидать, что скорость реакции должна быть пропорциональна квадратному корню из концентрации гидроперекиси, а максимумы на кривой изменения скорости реакции во времени и кинетической кривой гид-

роперекиси должны совпадать. В рассматриваемом случае эта закономерность соблюдается только в самом начале реакции (первые 1,5 ч), после чего следует непропорционально большое увеличение скорости окисления. Это не означает, однако, что в развившейся реакции гидроперекись циклогексана перестает участвовать в разветвлении цепей. При окислении *n*-декана, где было показано, что разветвление цепей осуществляется главным образом за счет распада гидроперекиси [13], наблюдается такое же несоответствие кривых скорости реакции и накопления гидроперекиси, как и в случае циклогексана [5, 14]. Поэтому можно считать, что и при окислении циклогексана в стеклянном реакторе зарождение цепей также осуществляется в результате распада гидроперекиси. При этом своеобразный ход изменения во времени скорости окисления углеводорода может быть объяснен изменением в ходе реакции активности свободных радикалов, ведущих цепи окисления.

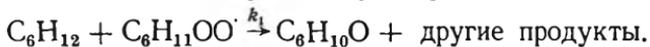
§ 6. Влияние температуры на относительный выход продуктов окисления циклогексана

Промышленное окисление циклогексана может быть направлено на получение циклогексанона и циклогексанола либо на получение адипиновой кислоты. Последняя с трудом подвергается дальнейшим превращениям и легко может быть выведена из зоны реакции. Это позволяет получить ее с хорошими выходами на прореагировавший циклогексан, добиваясь полного использования промежуточных соединений, окисление которых в конечном итоге приводит главным образом к адипиновой кислоте.

Труднее подобрать режим при окислении циклогексана с преимущественным получением циклогексанона. Так как последний легко подвергается окислению, то стремление к достижению больших глубин превращения приводит к сильному возрастанию скорости образования вторичных продуктов (в основном адипиновой кислоты). Уменьшение глубины окисления приводит к увеличению выхода циклогексанона в расчете на окислившийся циклогексан. Однако при этом понижается концентрация кетона, что увеличивает расходы на его выделение. В связи с этим целесообразно проанализировать еще один фактор, влияющий на выход промежуточных продуктов, — температуру реакции.

Рассмотрим простую схему с участием молекулы циклогексана и циклогексанона, не принимая во внимание других

промежуточных реакций; это сильно упростит вычисления. Скорость окисления циклогексана определяется скоростью взаимодействия его молекулы с перекисным радикалом. Будем считать, что образовавшийся циклогексильный радикал через ряд промежуточных стадий очень быстро образует циклогексанон. Таким образом суммарно мы имеем



Молекула циклогексанона в свою очередь также реагирует с перекисным радикалом, что приводит в результате последующих быстрых реакций к адипиновой кислоте:



Такая макрокинетическая схема весьма близка к тому, что наблюдается, например, при каталитическом окислении циклогексана, когда велика скорость начального зарождения, и концентрация гидроперекиси циклогексила очень мала. Пренебрегая при рассмотрении этой схемы реакциями циклогексанола и вырожденными разветвлениями цепей, мы, естественно, допускаем заведомую погрешность в результатах; однако качественные закономерности при этом не могут сильно измениться.

Считая вышеприведенные реакции определяющими скорость окисления циклогексана и циклогексанона, можно записать следующие кинетические уравнения:

$$-\frac{d[C_6H_{12}]}{dt} = k_1 [C_6H_{11}OO\cdot] [C_6H_{12}]; \quad (IV, 13)$$

$$\frac{d[C_6H_{10}O]}{dt} = k_1 [C_6H_{11}OO\cdot] [C_6H_{12}] - k_2 [C_6H_{11}OO\cdot] [C_6H_{10}O]. \quad (IV, 14)$$

Разделив (IV, 14) на (IV, 13), получаем

$$-\frac{d[C_6H_{10}O]}{d[C_6H_{12}]} = 1 - \frac{k_2 [C_6H_{10}O]}{k_1 [C_6H_{12}]}. \quad (IV, 15)$$

При небольших глубинах реакции $[C_6H_{12}] \approx \text{const}$.

Обозначив относительную глубину окисления циклогексана через $\eta = \frac{\Delta [C_6H_{12}]}{[C_6H_{12}]}$, после интегрирования (IV, 15) находим выражение для выхода циклогексанона

$$\frac{[C_6H_{10}O]}{\Delta [C_6H_{12}]} = \frac{\frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-\frac{k_2}{k_1} \eta})}{\eta}. \quad (IV, 16)$$

Значение $\frac{k_2}{k_1}$ может быть определено из экспериментальных данных. Разность энергий активации процессов образования и расходования циклогексанона равна 5 ккал/моль (см. § 2 этой главы). Полное отношение констант, как будет показано в гл. VIII,

$$\frac{k_2}{k_1} = 0,09 \exp \frac{5000}{RT}.$$

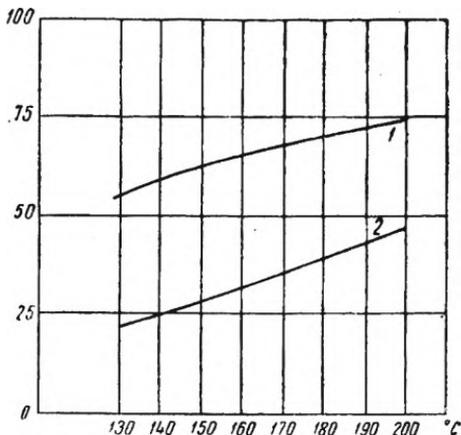


Рис. 49. Влияние температуры на величину выхода циклогексанона η в реакции окисления циклогексана:

1—при глубине окисления 3%;
2—при глубине окисления 10%

На рис. 49 показано изменение выхода циклогексанона с температурой для двух глубин окисления циклогексана (3 и 10%). Отчетливо видно, что с повышением температуры выход растет. Так как в действительности одновременно с циклогексаном образуются и другие продукты (главным образом циклогексанол) и так как при расчетах был сделан ряд допущений, то выход циклогексанона в этих условиях

будет иным, чем указано на графике. Повышение относительного выхода циклогексанона с температурой является следствием того, что k_1 — константа элементарной реакции взаимодействия перекисного радикала с циклогексаном — имеет большую энергию активации, чем k_2 . Вследствие этого с повышением температуры скорость окисления углеводорода возрастает сильнее, чем кетона, что и приводит к возрастанию выхода. Этот вывод справедлив также и для циклогексанола.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М. Современные представления о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе. «Усп. хим.», 26, 416, 1957.

2. Березин И. В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 273.

3. Ohta N., Tezuka T. Liquid-phase oxidation of cyclohexane with air under pressure. II. Rate of oxygen uptake in the chain propagation period and the formation of peroxides. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 57, 723, 1954.

4. Березин И. В. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана и *n*-гептана кислородом воздуха под давлением. Канд. дис. МГУ, 1953.

5. Казанская Н. Ф. Исследование превращений промежуточных продуктов при окислении циклогексана в жидкой фазе. Канд. дис. МГУ, 1959.

6. Денисов Е. Т. Причины изменения кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта в ходе цепной реакции. «Изв. АН СССР», ОХН, 2100, 1959.

7. Денисов Е. Т. Изучение окисления циклогексана методом ингибирования по ходу реакции. «Ж. физ. хим.», 33, 1198, 1959.

8. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Энергия активации элементарной реакции $RO_2 + RH$ при окислении *n*-декана. ДАН СССР, 112, 457, 1957.

9. Ениколопян Н. С. К теории вырожденного разветвления. I. Кинетические уравнения реакций с вырожденными разветвлениями. «Ж. физ. хим.», 30, 769, 1956.

10. Березин И. В., Денисов Е. Т., Суворова С. Н., Смоляк З. С., Эмануэль Н. М. Окисление смеси циклогексана и циклогексанола в адибиновую кислоту. «Ж. прикл. хим.», 32, 888, 1959.

11. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Механизм действия ингибиторов в цепных реакциях жидкофазного окисления. «Усп. хим.», 27, 365, 1958.

12. Березин И. В., Дзантиев Б. Г., Казанская Н. Ф., Сипочкина Л. Н., Эмануэль Н. М. Промежуточные реакции гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана в стеклянном реакторе. «Ж. физ. хим.», 31, 554, 1957.

13. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. О скорости вырожденного разветвления цепи при окислении *n*-декана. ДАН СССР, 123, 123, 1958.

14. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм окисления *n*-декана в присутствии солей карбоновых кислот. «Ж. физ. хим.», 29, 710, 1955.



ГЛАВА V

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Основные понятия

Под открытой системой понимают реактор, в который непрерывно вводятся исходные вещества и выводятся с той же скоростью продукты реакции. Режим работы открытого реактора может быть различным. Один из режимов работы реактора состоит в том, что вводимые исходные вещества практически не смешиваются с продуктами реакции. Для осуществления такого процесса реактор выполняется в виде колонны или трубы с большим отношением длины к поперечному сечению. Раствор веществ в нем движется ламинарно без перемешивания слоев между собой. Такой режим проведения реакции в дальнейшем будем называть режимом идеального вытеснения; он широко применяется при осуществлении каталитических реакций.

Другой режим, который будем называть режимом идеального смешения, осуществляется путем мгновенного полного перемешивания вводимых продуктов и компонентов реагирующей смеси. Кинетическая теория его была разработана как для простых реакций [1, 2], так и для автокаталитических, например окисления органических соединений кислородом воздуха [3]. На практике возможны также и другие режимы, промежуточные между этими двумя крайними случаями.

Отличительной чертой открытых систем является непрерывность осуществления в них химического процесса, что представляет особый интерес с технологической точки зрения.

Кинетические закономерности реакций в открытых системах тесно связаны с закономерностями той же реакции, протекающей в замкнутой системе, от начала до конца с одной и той же загрузкой реагирующих веществ (периодический режим). Учитывая важность открытых систем, представляется целесообразным рассмотреть процесс окисления циклогексана в таких условиях. В литературе экспериментальный материал по кинетике окисления циклогексана в открытых системах отсутствует.

§ 2. Реактор идеального вытеснения

Открытый реактор для окисления циклогексана, работающий в режиме идеального вытеснения, представляет собой трубу (или колонну), вдоль которой поддерживается необходимая температура. Через один конец трубы поступает свежий циклогексан. Воздух подается с нижнего конца трубы, однако возможно и предварительное насыщение циклогексана кислородом. При протекании реакции окисления циклогексана в кинетической области концентрация растворенного кислорода не оказывает влияния на скорость реакции (см. гл. IV, § 1). Так как эта концентрация к тому же невелика, то ее изменения практически не влияют на распределение остальных продуктов вдоль реактора. По этим причинам при рассмотрении кинетики реакции концентрацией кислорода в первом приближении можно пренебречь.

В реакторе идеального вытеснения диффузионного или конвективного перемешивания слоев не происходит. Поэтому можно считать, что реакция в элементарном слое бесконечно малой толщины dl протекает в соответствии с кинетическими закономерностями замкнутого реактора. Если линейная скорость движения циклогексана в реакторе равна v , то время пребывания элементарного слоя в реакторе равно $t = \frac{l}{v}$, где l — расстояние слоя от входа в реактор (рис. 50). Так как обычно известна объемная скорость V подачи циклогексана, связанная с линейной соотношением $V = vS$, где S — площадь поперечного сечения реак-

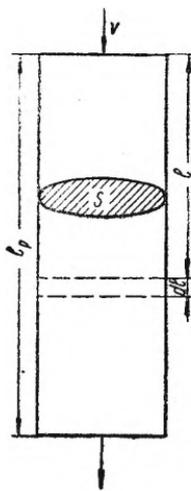


Рис. 50. Схема цилиндрического реактора

тора, то выражение для времени можно записать следующим образом:

$$t = \frac{lS}{V}.$$

Концентрации продуктов окисления циклогексана при заданных условиях в замкнутой системе являются функциями времени $C_i = f_i(t)$ и заданы набором экспериментально определяемых кинетических кривых. Располагая этими кривыми, легко найти распределение концентраций продуктов по высоте реактора. Так как зависимость между t и l линейная, то все сводится лишь к замене для кинетической кривой масштаба времени на масштаб длины

$$C = f\left(\frac{lS}{V}\right).$$

В качестве примера на рис. 51 показано распределение концентрации циклогексанона по высоте колонны длиной 5 м и сечением 1 дм² при скоростях подачи циклогексанона 10, 20 и 40 л/ч и температуре 145° (в условиях кинетического режима), полученное с использованием данных рис. 32. На выходе реактора концентрация продуктов реакции соответствует моменту времени $t_p = \frac{l_p S}{V} = \frac{V_p}{V}$, где V_p — объем реактора.

Важно подчеркнуть, что при заданном соотношении объема реактора и объемной скорости концентрация на выходе не зависит от линейных размеров реактора. Производительность аппарата по данному продукту (скорость образования вещества в объеме реактора) определяется уравнением

$$\omega = CV = f\left(\frac{V_p}{V}\right)V. \quad (V,1)$$

В случае реакций простого типа при $V \rightarrow \infty$ величина ω монотонно увеличивается, стремясь к некоторому предельному значению. Например, в случае мономолекулярной реакции концентрация продукта на выходе из реактора равна

$$C_b = C_0 \left(1 - e^{-\frac{kV_p}{V}}\right) \text{ и } \omega = VC_0 \left(1 - e^{-\frac{kV_p}{V}}\right), \quad (V,2)$$

где C_0 — начальная концентрация исходного вещества. Разлагая экспоненциальный член в степенной ряд, получаем

$$\omega = C_0 V \left(1 - 1 + \frac{kV_p}{V} - \frac{k^2 V_p^2}{2V^2} + \dots\right) \rightarrow kC_0 V_p \text{ при } V \rightarrow \infty.$$

Дифференцируя (V, 2) по V , легко показать, что функция ω не имеет максимума, так как $d\omega/dV > 0$ при любых V .

В случае автокаталитических реакций, к которым относится и окисление циклогексана, при увеличении скорости подачи сырья ω проходит через максимум. Рассмотрим одну из мо-

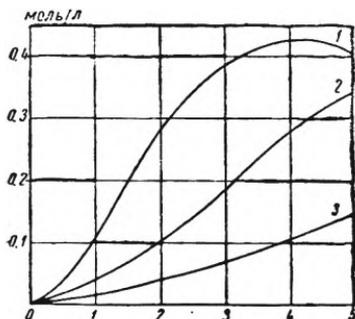


Рис. 51. Распределение концентрации циклогексанона (145°, реактор идеального вытеснения, $l_p=5$ м, $S=1$ дм^2) по длине реактора, при различной величине объемной скорости:

1—10 л/ч; 2—20 л/ч; 3—40 л/ч

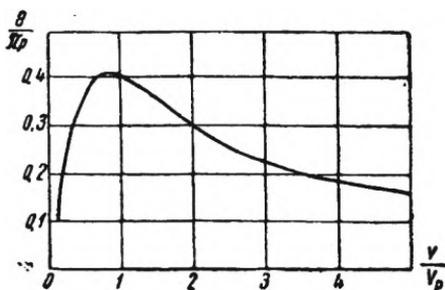


Рис. 52. Зависимость относительной производительности реактора идеального вытеснения $\frac{\theta}{\pi_p}$ от относительной объемной скорости $\frac{V}{V_p}$ для модельной автокаталитической реакции

дельных реакций окисления, протекающую по схеме $RH \rightarrow P \rightarrow$, где P расходуется мономолекулярно, зарождение происходит за счет мономолекулярного распада P , а обрыв квадратичен (механизм 1,2 м). В безразмерных координатах концентрация продукта P описывается уравнением (см. гл. I, § 3)

$$\pi = \pi_p (1 - e^{-\tau})^2.$$

Кинетика накопления продукта P в безразмерных координатах показана на рис. 7. На основании (V, 1) имеем

$$\omega = \pi V = V \pi_p (1 - e^{-\frac{V_p}{V}})^2$$

или, разделив на V_p ,

$$\theta = \frac{\omega}{V_p} = \pi_p \frac{V}{V_p} (1 - e^{-\frac{V_p}{V}})^2.$$

Эта функция обращается в нуль при $V \rightarrow 0$ и ∞ , имеет максимум, лежащий около $V/V_p = 0,8$ (см. рис. 52), при котором

концентрация продукта реакции равна приблизительно половине максимальной.

В случае конкретной реакции окисления циклогексана для определения производительности реактора можно прибегнуть к аппроксимации кинетической кривой промежуточного продукта какой-либо подходящей функциональной зависимостью и воспользоваться затем формулой (V, 1). Проще, однако, пользуясь кинетической кривой, провести численный расчет, причем для удобства лучше перейти к относительным величинам. Разделим (V, 1) на V_p (объем реактора), тогда

$$\theta = \frac{w}{V_p} = \frac{V}{V_p} f\left(\frac{V_p}{V}\right) = \frac{V}{V_p} f(t). \quad (\text{V}, 3)$$

Но $V/V_p = \frac{1}{t}$ и, следовательно, для того чтобы получить значение θ , соответствующее данному значению относительной объемной скорости, нужно значение концентрации, определяемое по кинетической кривой, разделить на соответствующее значение времени. Как видно из формулы (V, 3), по своему физическому смыслу величина θ представляет собой производительность реактора, отнесенную к единице его объема.

На рис. 53 приведена зависимость θ от относительной объемной скорости для циклогексанона при различных температурах, рассчитанная с использованием данных рис. 36. Кривые проходят через максимум, величина которого сильно растет с температурой. Положение максимумов на этих кривых соответствует концентрации циклогексанона на выходе из реактора, равной 45—65% от максимальной.

Однако наиболее эффективный режим работы реактора идеального вытеснения определяется не только его производительностью, но и концентрацией целевого продукта на выходе. При этом можно в первом приближении считать, что затраты на его выделение тем ниже, а эффективность тем выше, чем больше его концентрация. Поэтому для оценки общей эффективности реактора можно написать

$$\delta = \theta f\left(\frac{V_p}{V}\right) = \theta f(t).$$

Общая эффективность реактора прямо пропорциональна величине этой функции. На рис. 54 приведена зависимость δ для циклогексанона от относительной объемной скорости V/V_p при различных температурах. Сравнивая этот рисунок с предыдущим, мы видим, что величины объемных скоростей, со-

ответствующих максимумам на кривых, сместились в сторону меньших значений, а относительный рост ординат максимумов с температурой увеличился. Изменилась также концентрация циклогексана на выходе, став в точках максимумов одинако-

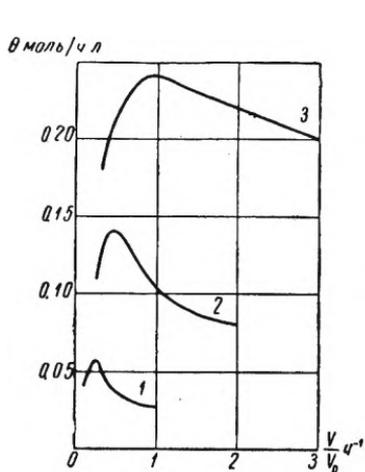


Рис. 53. Зависимость относительной производительности реактора идеального вытеснения θ от относительной объемной скорости $\frac{V}{V_p}$ при окислении циклогексана до циклогексана: 1—при 135°; 2—при 145°; 3—при 155°

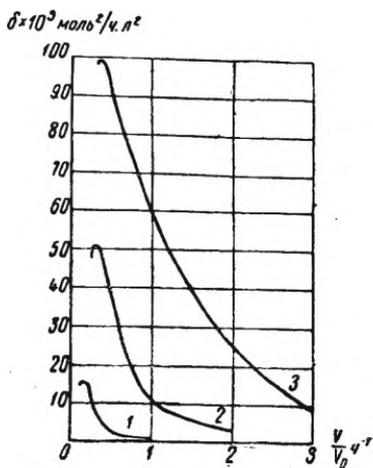


Рис. 54. Зависимость общей эффективности реактора идеального вытеснения δ от относительной скорости $\frac{V}{V_p}$ при окислении циклогексана до циклогексана: 1—температура 135°; 2—145°; 3—155°

вой для всех температур и равной 90% от максимальной величины, достигаемой в реакции.

Более точная оценка условий оптимального режима работы реактора (температура и объемная скорость) требует учета некоторых других факторов. В частности, необходимо учесть выход целевого продукта в зависимости от глубины окисления. С учетом этого функция оптимального режима может быть записана следующим образом:

$$\delta' = \delta\varphi\left(\frac{V_p}{V}\right) = \delta\varphi(t),$$

где φ — выход целевого продукта в молярных долях.

На условия оптимального режима влияет также ряд причин технологического характера, сказывающихся, например, на качестве конечного продукта, на затратах на его очистку, на стабильности работы реактора и т. д. Учет влияния этих факторов может быть произведен способом, аналогичным рассмотренному выше, если есть возможность найти зависимости влияния того или иного фактора на эффективность работы реактора от объемной скорости циклогексана.

§ 3. Реактор идеального смешения

Реактор идеального смешения характеризуется полным и мгновенным перемешиванием вновь поступающей жидкости с продуктами реакции. Моделью такого реактора может служить сосуд с мешалкой, изображенный на рис. 55. Пусть в реактор объемом V_p поступает жидкость с концентрацией продукта реакции, равной C_1 , и выходит с концентрацией C при объемной скорости V . Тогда за элемент времени dt войдет VC_1dt и выйдет $VCdt$ молей вещества.

За этот же период времени в результате химической реакции накапливается $V_p\omega_n dt$ молей вещества (ω_n — скорость накопления, т. е. скорость образования за вычетом скорости расходования, отнесенная к единице объема, например моль/л·сек). В результате этих трех процессов концентрация в реакторе изменится на величину dC , что на объем реактора будет соответствовать приросту или убыли $V_p dC$ молей вещества. Составим материальный баланс

$$VC_1dt - VCdt + V_p\omega_n dt = V_p dC.$$

Отсюда имеем

$$V_p \frac{dC}{dt} = VC_1 - VC + V_p\omega_n. \quad (V,4)$$

Рис. 55. Схема реактора идеального смешения

Это уравнение позволяет найти концентрацию продукта реакции в зависимости от времени. Его интегрирование может быть проведено, если известна зависимость скорости реакции от концентрации.

Рассмотрим протекание мономолекулярной реакции $A \xrightarrow{k} B$ с константой скорости, равной k . Продукт A поступает в реак-

тор при концентрации C_0 , концентрацию продукта В в поступающей жидкости положим равной нулю ($C_1=0$). В реакторе концентрация продукта В равна C . Скорость накопления будет равна скорости образования, так как В дальше не расходуется, и пропорциональна концентрации продукта А. Так как в реакторе сумма концентраций А и В равная исходной концентрации А, т.е. C_0 , то

$$\omega_n = k(C_0 - C).$$

Подставляя эти значения в уравнение (V, 4), получаем

$$V_p \frac{dC}{dt} = -VC + V_p k(C_0 - C).$$

Интегрирование этого уравнения при начальном условии $C=0$ при $t=0$ дает следующую зависимость концентрации продукта В от времени:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1 - e^{-kt \left(1 + \frac{V}{kV_p}\right)}}{1 + \frac{V}{kV_p}}.$$

На рис. 56 приведены значения C/C_0 при различной величине $\alpha = \frac{V}{kV_p}$, которая пропорциональна объемной скорости. При возрастании α стационарная концентрация продукта уменьшается и требует для своего достижения меньшего времени.

Концентрация продукта реакции в стационарных условиях выражается формулой

$$C_{ст} = \frac{C_0}{1 + \frac{V}{kV_p}}.$$

Найдем производительность реактора в стационарных условиях:

$$\omega = C_{ст}V = \frac{C_0V}{1 + \frac{V}{kV_p}} = \frac{kV_pVC_0}{kV_p + V}.$$

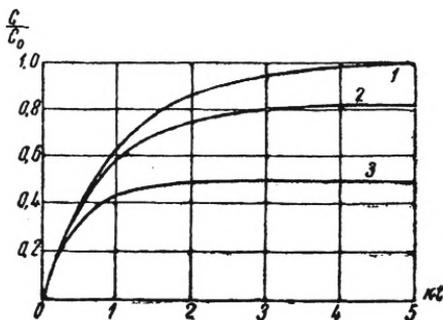


Рис. 56. Кинетические кривые реакции первого порядка в реакторе идеального смешения при различной величине безразмерной

объемной скорости ($\alpha = \frac{V}{kV_p}$; k — константа скорости):

1— $\alpha=0$; 2— $\alpha=0,2$; 3— $\alpha=1,0$

Как видно из этого равенства, при $V \rightarrow \infty$ $\omega \rightarrow kC_0V_p$, т. е. к тому же пределу, что и в случае реактора идеального вытеснения. Точно так же ω не имеет максимума.

Рассмотрим теперь прежний случай модельной автокаталитической реакции окисления углеводорода $RH \rightarrow P \rightarrow$, протекающей по механизму 1,2, м, для которой кинетика накопления промежуточного продукта описывается (гл. I, § 3) в безразмерных координатах уравнением

$$\pi = \pi_p (1 - e^{-\tau})^2. \quad (V,5)$$

В наших новых обозначениях $\tau = t$, $\pi = C$ и скорость накопления

$$\omega_n = 2\pi_p (1 - e^{-\tau}) e^{-\tau}. \quad (V,6)$$

В таком виде, однако, подстановка (V, 6) в (V, 4) невозможна, так как в этом уравнении значения времени относятся к окислению в замкнутом реакторе. Однако мы можем рассматривать уравнения (V, 5) и (V, 6) как запись функциональной зависимости ω_n от π с помощью параметра τ , исключая который мы получим уравнение, применимое для реактора любого вида:

$$\omega_n = 2\pi^{1/2} (\pi_p^{1/2} - \pi^{1/2}),$$

что после подстановки в (V,4) дает при $C_1 = 0$

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 2\pi^{1/2}\pi_p^{1/2} - \pi \left(\frac{V}{V_p} + 2 \right).$$

После интегрирования при начальных условиях $\pi = 0$ при $\tau = 0$ получаем

$$\pi = \frac{4\pi_p V_p^2}{(V + 2V_p)^2} \left(1 - e^{-\tau \frac{V + 2V_p}{2V_p}} \right)^2.$$

При увеличении времени π стремится к предельному значению, соответствующему стационарному режиму реакции

$$\pi = \frac{4\pi_p V_p^2}{(V + 2V_p)^2}.$$

Рассмотрим этот случай более подробно. При увеличении объемной скорости π уменьшается, стремясь к 0 при $V \rightarrow \infty$. При уменьшении объемной скорости π возрастает, стремясь при $V \rightarrow 0$ к π_p , являющейся предельной концентрацией

промежуточного продукта, который достигается в замкнутом реакторе. Производительность реактора стремится к нулю как при $V \rightarrow \infty$, так и при $V \rightarrow 0$:

$$\omega = V\pi = \frac{4\pi_p V_p^2 V}{(V + 2V_p)^2}.$$

Это указывает на существование максимума, который наблюдается при $V=2V_p$. При этом $\pi = \frac{\pi_p}{4}$. Дифференцированием (V, 6) нетрудно показать, что в случае замкнутого сосуда этой концентрации промежуточного продукта соответствует максимум скорости его накопления. Как было показано в работе [3], это совпадение концентраций в максимумах производительности реактора идеального смешения и скорости накопления в замкнутом реакторе является общим правилом для автокаталитических реакций независимо от их механизма.

Рассмотрим окисление циклогексана в реакторе идеального смешения при стационарном режиме, уделив особое внимание трем главным промежуточным продуктам: циклогексанону, циклогексанолу и гидроперекиси циклогексила. Так как в реактор поступает чистый циклогексан, то согласно (V, 4) имеем для стационарного режима, когда $dC/dt=0$,

$$\frac{C_{он}}{\omega_{он}} = \frac{C_{ол}}{\omega_{ол}} = \frac{C_{пер}}{\omega_{пер}} = \frac{V_p}{V}, \quad (V,7)$$

где $\omega_{он}$; $\omega_{ол}$; $\omega_{пер}$ — скорости накопления соответствующих продуктов. Скорость накопления ω_n является функцией состава реакционной смеси

$$\omega_n = f(C_{он}; C_{ол}; C_{пер}; \dots),$$

причем, как будет показано в гл. VIII, определяющее значение в этой функциональной зависимости играет циклогексанон. Поэтому скорость накопления отдельных продуктов мало меняется при относительно значительном изменении концентрации одного или двух компонентов (за исключением циклогексанона). Это позволяет оценивать состав продуктов в реакторе идеального смешения на основании данных о кинетике их накопления в замкнутом реакторе. Очевидно, для этого нужно на кинетических кривых накопления продуктов в замкнутом реакторе найти семейства точек, удовлетворяющих уравнению (V, 7). На рис. 57 приведены кинетические кривые продуктов окисления циклогексана при 145° (сняты с рис. 32), пунктир-

ными линиями соединены точки кривых, удовлетворяющие уравнению (V, 7), цифры обозначают соответствующие объемные скорости в час⁻¹. В течение 2,5 ч после начала реакции эти линии составляют сетку, практически перпендикулярную к оси времени. Это означает, что состав продуктов реакции в реакторе идеального смешения совпадает с составом продуктов реакции в замкнутом реакторе для моментов времени, в которых выполняется соотношение (V, 7).

Каждому значению отношения $\frac{C}{\omega_n}$ соответствует определенное значение объемной скорости. Поэтому на основании данных рис. 57 может быть построена зависимость концентрации продуктов на выходе из реактора от величины объемной скорости (рис. 58).

Так же как и в случае реактора идеального вытеснения, производительность и общая эффективность реактора идеального смешения определяются следующими формулами:

$$\theta = \frac{V}{V_p} f\left(\frac{V_p}{V}\right) = \frac{V}{V_p} C,$$

$$\delta = \theta f\left(\frac{V_p}{V}\right) = \frac{V}{V_p} C^2,$$

где C — концентрация продукта на выходе из реактора. На рисунках 59 и 60 изображены зависимости θ и δ для циклогексана от объемной скорости при различных температурах, найденные по кинетическим данным для стального реактора, приведенным на рис. 36.

Сопоставим производительность реакторов двух типов. Как видно из сравнения рисунков 53 и 59, при температуре 145° максимальная производительность θ , отнесенная к единице объема у реактора идеального смешения (РИС), на 35% выше, чем у реактора идеального вытеснения (РИВ). В первом случае $\theta_{\text{макс}} = 0,19$ моль/ч, во втором $\theta_{\text{макс}} = 0,14$ моль/ч на один литр объема реактора. Концентрация на выходе РИВ $C_{\text{вых}} = 0,28$ моль/л при $\frac{V}{V_p} = 0,54^{-1}$, для РИС — $C_{\text{вых}} = 0,19$ моль/л и

$$\frac{V}{V_p} = 14^{-1}.$$

Важным показателем, характеризующим реактор, является количество побочных и вторичных продуктов реакции на единицу веса целевого продукта. Если окисление циклогекса-

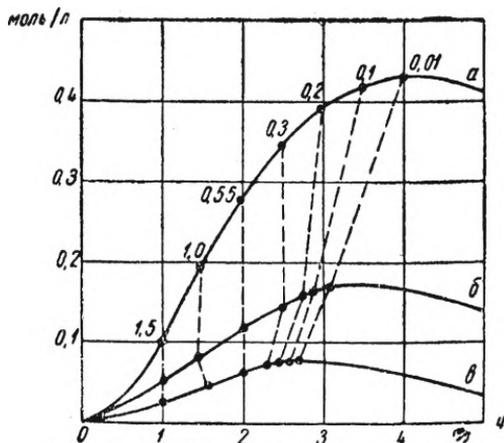


Рис. 57. Кинетические кривые продуктов окисления циклогексана при 145°: а—циклогексанон; б—циклогексанол; в—гидроперекись циклогексила

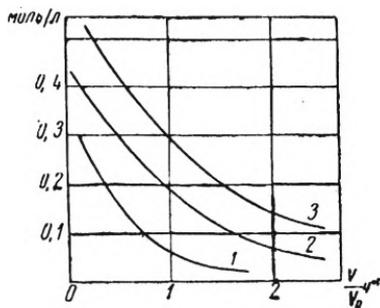


Рис. 58. Зависимость концентрации циклогексанона на выходе реактора идеального смешения от относительной объемной скорости: 1—при 135°; 2—при 145°; 3—при 155°

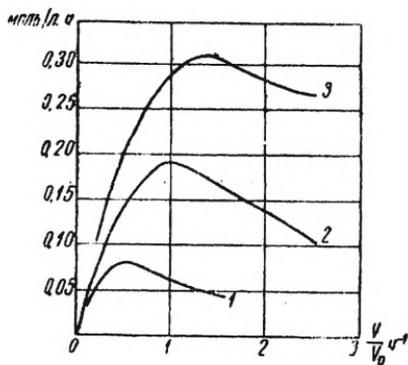


Рис. 59. Зависимость относительной производительности реактора идеального смешения θ от относительной объемной скорости $\frac{V}{V_p}$ при окислении циклогексана до циклогексанона: 1—при 135°; 2—при 145°; 3—при 155°

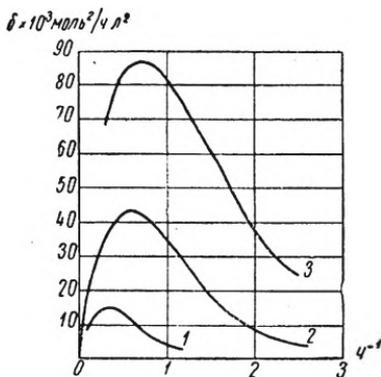


Рис. 60. Зависимость общей эффективности реактора идеального смешения δ от объемной скорости $\frac{V}{V_p}$ при окислении циклогексана до циклогексанона: 1—при 135°; 2—при 145°; 3—при 155°

на проводится с целью получения циклогексанона, то нежелательным вторичным продуктом является адипиновая кислота. Сравним рассматриваемые нами реакторы с этой точки зрения. Как будет показано в главах VI и VIII, адипиновая кислота является продуктом дальнейшего окисления циклогексанона, причем скорость его окисления в течение времени до максимума на кинетической кривой пропорциональна квадрату его концентрации

$$\omega_{\text{ок}} = kC_{\text{он}}^2.$$

Следовательно, количество циклогексанона, окислившегося с образованием адипиновой кислоты за время τ , составит

$$\Delta = \int_0^{\tau} kC_{\text{он}}^2 dt. \quad (\text{V},8)$$

В случае РИВ можно приблизительно считать, что концентрация циклогексанона растет линейно по мере движения циклогексана в реакторе, т. е. пропорционально времени пребывания в нем

$$C_{\text{он}} = \chi t.$$

С учетом этого имеем

$$\Delta_{\text{РИВ}} = k\chi^2 \int_0^{\tau} t^2 dt = \frac{k\chi^2\tau^3}{3}.$$

Полное время пребывания циклогексана в реакторе равно обратной величине от объемной скорости $\tau = V_p / V$, при этом $\chi\tau = C_{\text{вых}}$. Следовательно,

$$\Delta_{\text{РИВ}} = \frac{kC_{\text{вых}}^2\tau}{3} = \frac{k \cdot 0,28^2}{3 \cdot 0,5} = 0,052 k.$$

В случае РИС концентрация циклогексанона постоянна во времени. Поэтому

$$\Delta_{\text{РИС}} = \frac{k \cdot 0,19^2}{1} = 0,036k.$$

Как видно из формулы (V, 8), количество Δ окислившегося циклогексанона (или образовавшейся адипиновой кислоты) отнесено к единице объема, прошедшего через реактор цикло-

гексана, поэтому относительное количество адипиновой кислоты составит

$$\Delta' = \frac{\Delta}{C_{\text{вых}}}; \quad \Delta'_{\text{РИВ}} = \frac{0,052k}{0,28} = 0,185k;$$
$$\Delta'_{\text{РИС}} = \frac{0,036k}{0,19} = 0,190k,$$

т. е. оно практически одинаково для РИВ и РИС.

Несмотря на более высокую производительность РИС, его серьезным недостатком является низкая концентрация циклогексанона на выходе, поскольку это не компенсировано уменьшением концентрации нежелательного продукта — адипиновой кислоты. Влияние концентрации целевого продукта на эффективность работы реактора приблизительно учитывается функцией δ . Сравнение рисунков 54 и 60 показывает, что с учетом этого фактора РИВ обладает более высокой эффективностью, чем РИС. При 145° для РИВ в максимуме $\delta = 51,5 \text{ моль}^2/\text{л} \cdot \text{ч}$ (при $V/V_p = 0,31 \text{ ч}^{-1}$ и $C_{\text{вых}} = 0,4 \text{ моль/л}$). Для РИС в тех же условиях $\delta = 44 \text{ моль}^2/\text{л} \cdot \text{ч}$ ($V/V_p = 0,6 \text{ ч}^{-1}$, $C_{\text{вых}} = 0,27 \text{ моль/л}$). Относительное количество адипиновой кислоты, рассчитанное тем же путем, что и выше, составляет для РИВ $\Delta' = 0,42k$; для РИС — $\Delta' = 0,44k$, или практически одинаково.

Важно отметить, что в случае режима с максимальной величиной δ количество адипиновой кислоты выше, чем в случае режима с максимальной величиной θ . Поскольку адипиновая кислота может быть эффективно использована, некоторое повышение ее выхода не является серьезной помехой, тем более что увеличение концентрации циклогексанона позволяет заметно снизить затраты на его выделение.

§ 4. Реактор промежуточного типа

Реакторы идеальных режимов не могут быть осуществлены на практике. Поэтому чаще всего приходится встречаться с аппаратами промежуточного типа, которые в зависимости от своих конструктивных особенностей могут приближаться к одному из рассмотренных выше реакторов идеального режима. При рассмотрении реактора промежуточного типа необходимо учесть влияние диффузии и конвекции на распределение концентраций в его объеме [4].

На практике наиболее часто встречаются реакторы цилиндрического типа, анализ режима работы которых мо-

жет быть проведен без учета радиального распределения концентраций. Рассмотрим протекание в таком реакторе реакции нулевого порядка с учетом диффузии и конвекции продуктов по длине. Выбор для рассмотрения реакции нулевого порядка обусловлен тем, что кинетическая кривая накопления продуктов цепных реакций во многих случаях с удовлетворительной точностью представляет собой прямую линию.

В реактор объемом V_p и площадью поперечного сечения S с объемной скоростью V поступает раствор исходного вещества. Линейная скорость его перемещения вдоль реактора $v = \frac{V}{S}$. В элементарном слое толщиной dl (см. рис. 50) обмен

вещества с окружающими слоями происходит за счет переноса вещества потоком, диффузией и конвекцией. Кроме того, в слое идет химическая реакция с постоянной скоростью ω_0 . В результате совместного действия этих процессов концентрация в слое иная, чем в других слоях. Допустим, что вышележащий элементарный слой имеет концентрацию продукта реакции C , а рассматриваемый нами $C + dC$. В единицу времени сверху поступит VC вещества, а выйдет снизу $V(C + dC)$. Разность составляет $-VdC$. Так как мы предполагаем конвекцию турбулентного типа, которая приближенно может быть описана уравнением Фика, то ее следует учитывать вместе с диффузией, вводя общий коэффициент конвективной диффузии β . Тогда количество вещества, поставляемое в слой через верхнюю поверхность

$$q_1 = -S\beta \frac{dC}{dl}$$

и через нижнюю

$$q_2 = -S\beta \frac{d(C + dC)}{dl}.$$

Прирост количества вещества в слое составляет $S\beta d \left(\frac{dC}{dl} \right)$.

Химическая реакция в объеме слоя поставляет $\omega_0 S dl$ вещества в единицу времени. Суммируя эти три процесса, получаем изменение количества вещества в слое в единицу времени:

$$\omega_0 S dl + S\beta d \left(\frac{dC}{dl} \right) - VdC = S \frac{dC}{dt} dl. \quad (V,9)$$

В стационарном случае, который представляет наибольший интерес $\frac{dC}{dt} = 0$. Поделив уравнение (V,9) на dl , получаем

$$\omega_0 S + S\beta \frac{d^2 C}{dl^2} - V \frac{dC}{dl} = 0. \quad (V,10)$$

Для решения этого уравнения необходимо установить два граничных условия. Чтобы найти первое из них, рассмотрим крайнее нижнее сечение реактора, через которое осуществляется вывод раствора из зоны реакции. Для крайнего элементарного слоя отсутствует поступление вещества за счет диффузии снизу реактора. Вследствие этого из него за счет диффузии происходит только унос вещества со скоростью $-\beta S \frac{dC}{dl}$. Помимо этого, существуют поток и химическая реакция. Поэтому для стационарного случая

$$\omega_0 S dl - \beta S \frac{dC}{dl} - V dC = 0.$$

Первый и третий члены представляют собой величины бесконечно малые. Следовательно, второй член также является бесконечно малой величиной, что возможно, если $\frac{dC}{dl} \rightarrow 0$ при $dl \rightarrow 0$. Следовательно, при $l=l_p$, где l_p — длина реактора, $\frac{dC}{dl} = 0$. Это первое граничное условие.

Для получения второго граничного условия рассмотрим настолько малый элементарный объем жидкости, что его можно считать необменивающимся веществом с окружающей средой в течение всего времени пребывания в реакторе. Среднее время пребывания этого элементарного объема в реакторе, как и всех частиц, равно

$$\tau = \frac{V_p}{V} = \frac{Sl_p}{V}.$$

За это время концентрация продукта реакции в нем достигнет величины $\tau \omega_0 = \frac{\omega_0 Sl_p}{V}$. Поскольку это рассуждение справедливо для любого элементарного объема проходящей через реактор жидкости, то концентрация продукта на выходе из реактора

$$C_{\text{вых}} = \frac{\omega_0 V_p}{V} = \frac{\omega_0 Sl_p}{V}. \quad (V, 11)$$

Это второе граничное условие.

Интегрирование (V, 10) в этих граничных условиях дает следующую функциональную зависимость для распределения концентрации продукта по длине реактора:

$$C = \frac{\omega_0 Sl}{V} + \frac{\omega_0 \beta S^2}{V^2} \left(1 - e^{-\frac{(l_p-l)V}{\beta S}} \right). \quad (V, 12)$$

Пользуясь этим уравнением, рассмотрим влияние конвективной диффузии на распределение концентраций. Если диффузии нет, то $\beta=0$ и $C = \frac{\omega_0 S l_p}{V}$, т. е. концентрация возрастает вдоль реактора линейно, что соответствует режиму идеального вытеснения. Если конвективная диффузия очень велика и мы имеем область турбулентной автомодельности, то $\beta \rightarrow \infty$. Разлагая в ряд экспоненциальный член уравнения, получаем

$$C = \frac{\omega_0 S l_p}{V},$$

т. е. концентрация вдоль реактора постоянная и равна концентрации на выходе. Этот случай соответствует режиму идеального смешения.

Для анализа промежуточных случаев преобразуем уравнение (V, 12), приведя его к безразмерным координатам. Поделив на $C_{\text{вых}} = \frac{\omega_0 S l_p}{V}$, получим

$$\frac{C}{C_{\text{вых}}} = \frac{l}{l_p} + \frac{\beta S}{V l_p} (1 - e^{-\frac{(l_p - l)V}{\beta S}})$$

или

$$\frac{C}{C_{\text{вых}}} = \Lambda + \varphi (1 - e^{-\frac{1-\Lambda}{\varphi}}), \quad (\text{V}, 13)$$

где $\Lambda = l/l_p$ — расстояние от начала реактора, выраженное в единицах его собственной длины, а $\varphi = \frac{S\beta}{V l_p}$ — безразмерный параметр, характеризующий влияние конвективной диффузии на процесс распределения вещества вдоль реактора. Величина этого параметра уменьшается с уменьшением площади поперечного сечения реактора и увеличением его длины и объемной скорости вещества. На рис. 61 показаны графики зависимости $C/C_{\text{вых}}$ от Λ при различной величине φ . При $\varphi=0,1$ режим работы реактора близок к режиму идеального вытеснения, при $\varphi=10$ он практически не отличается от режима идеального смешения.

Перейдем к рассмотрению окисления в реакторе промежуточного типа циклогексана и образования циклогексанона. Как видно из кинетических кривых накопления циклогексанона, при всех температурах их начальные участки приблизительно могут быть представлены прямыми линиями (см. рис. 36). Это значит, что накопление циклогексанона формаль-

но может быть описано кинетическим законом реакции нулевого порядка. В соответствии с этим находим, что при 145° в течение первых трех часов $\omega_0 = 0,13$ моль/л·ч. Примем, что $V_p/V = 3$ ч, тогда согласно

(V, 11) $C_{\text{вых}} = 0,39$ моль/л. Располагая значением ϕ , по уравнению (V, 13) или пользуясь графиком рис. 61, находят значения $C/C_{\text{вых}}$ при различных $\Lambda = l/l_p$. Величина концентрации циклогексанона в любой точке по длине реактора равна найденному отношению $C/C_{\text{вых}}$, умноженному на значение концентрации на выходе — $0,39$ моль/л. Например, если $\phi = 0,3$, то согласно рис. 61 при $\Lambda = 0,5$ $C/C_{\text{вых}} = 0,74$ и $C = 0,74 \cdot 0,39 = 0,29$ моль/л. Если длина реактора равна 3 м, то найденная таким образом концентрация циклогексанона будет наблюдаться на расстоянии $1,5$ м от начала реактора.

Таким образом, расчет распределения концентрации промежуточных продуктов зависит в конечном итоге от знания величины ϕ , которая не может быть рассчитана и должна быть определена экспериментально.

§ 5. Определение величины параметра диффузии ϕ

Величину ϕ можно определить несколькими способами. Рассмотрим один из них, основанный на вымывании из реактора какого-либо раствора чистым растворителем. Для этого реактор или его модель заполняют раствором легко анализируемого соединения в основном веществе. По величине коэффициента диффузии растворенного вещества может заметно отличаться от коэффициента диффузии продукта реакции, если перемешивание веществ в процессе реакции связано в основном с конвективным переносом, а не с молекулярной диффузией. В случае циклогексана может быть использован какой-либо краситель, определение концентрации которого легко провести колориметрически. Так как при окислении циклогексана диффузия действительно имеет конвективный характер и связана с барботажом воздуха через толщу жидкости, то вели-

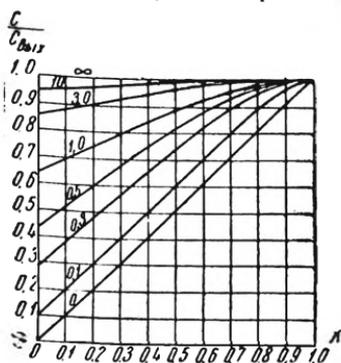


Рис. 61. Распределение концентрации продукта реакции нулевого порядка вдоль реактора промежуточного типа при различной величине параметра диффузии ϕ

чина молекулярного веса красителя не имеет существенного значения.

После заполнения реактора раствором необходимо создать диффузионные условия, соответствующие тем, которые возникают при проведении реакции и начинают с определенной скоростью подавать в реактор чистый растворитель и выводить с той же скоростью раствор. Если проследить, как меняется при этом концентрация растворенного вещества на выходе из реактора во времени, то по этим данным можно найти ϕ .

В случае $\phi=0$ (идеальное вытеснение) слои растворителя оттесняют слои раствора, не смешиваясь с ним. Концентрация на выходе в течение времени $\tau = \frac{V_p}{V}$ остается постоянной и равной исходной (C_0), после чего скачком падает до нуля.

Если ϕ велико (>10), то практически имеется режим идеального смешения, при котором концентрация растворенного вещества постоянно по длине реактора. Поэтому количество вещества, вышедшее из реактора за время dt , равно

$$CVdt = -V_p dC.$$

После интегрирования это дает

$$C = C_0 e^{-\frac{V}{V_p} t},$$

т. е. концентрация вещества на выходе должна падать во времени по экспоненциальному закону.

В промежуточных случаях имеет место нестационарный режим, при котором распределение концентраций по длине реактора со временем изменяется в соответствии с уравнением (V, 9), которое для этого случая запишется следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \beta \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - \frac{V}{S} \frac{\partial C}{\partial l}.$$

Решение этого уравнения при $l=l_p$ (т. е. для выхода из реактора) для различных ϕ представлены графически на рис. 62, в координатах $\frac{C}{C_0}$ и $\frac{Vt}{V_p} = \frac{vt}{l_p}$ (C_0 — начальная концентрация вещества в реакторе). Сопоставляя кривую, полученную экспериментально, с теоретической, находят ϕ .

При определении ϕ для циклогексана могут встречаться затруднения, связанные с возможностью его окисления в процессе эксперимента. Этого можно избежать, вводя в циклогек-

или ингибитор или проводя эксперимент при низких температурах и экстраполируя результаты к температурам окисления.

Помимо этого способа, величина φ может быть определена по распределению стационарных концентраций продукта реакции нулевого порядка по длине реактора. Так как реакции

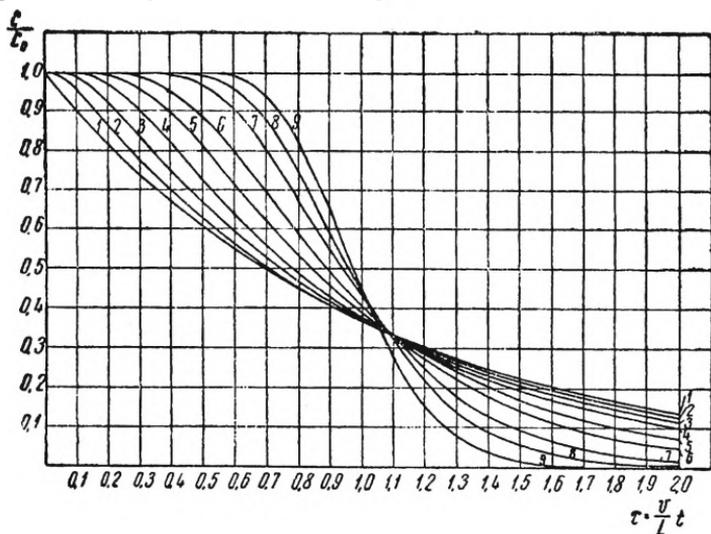


Рис. 62. Концентрационные кривые вымывания вещества из реактора при различной величине параметра диффузии φ :

1 — $\varphi = \infty$; 2 — $\varphi = 2,5$; 3 — $\varphi = 1$; 4 — $\varphi = 0,5$; 5 — $\varphi = 0,25$; 6 — $\varphi = 0,143$; 7 — $\varphi = 0,067$; 8 — $\varphi = 0,04$; 9 — $\varphi = 0,02$.

По оси ординат отложена относительная концентрация, по оси абсцисс — безразмерное время

нулевого порядка в гомогенной кинетике — чрезвычайно редкое явление, требующее для своего проявления специальных условий, то лучше всего для этой цели использовать подходящую реакцию первого порядка при малых глубинах ее протекания. Кинетика накопления продукта реакции в этом случае описывается уравнением

$$C = C_0 (1 - e^{-kt}).$$

При малых значениях $kt (< 0,1)$, разлагая в ряду экспоненциальный член, получаем

$$C = kt \text{ и } \frac{dC}{dt} = k = \text{const}, \quad (\text{V}, 14)$$

т. е. нулевой порядок.

При глубине реакции до 10% условие (V, 14) соблюдается с удовлетворительной точностью.

Для второго (стационарного) способа могут быть также использованы и реакции окисления углеводов (в том числе и циклогексана). Для этого необходимо выбрать на кинетической кривой накопления любого промежуточного продукта начальный участок, который аппроксимируется прямой линией с малой погрешностью. Эта аппроксимация обычно дает хорошие результаты в случае катализированного окисления (см. гл. VII).

Погрешность в определении ϕ обоими этими способами довольно велика и возрастает с увеличением ϕ . Так как при $\phi > 3$ режим реакции уже близок к режиму идеального смешения, то в этом случае нужна лишь приблизительная оценка этого параметра. При малых ϕ точность выше и вполне удовлетворяет большинству практических нужд.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V

1. Кириллов Н. И. Теория равновесных концентраций при непрерывном протекании раствора и ее приложение для непрерывного и стандартного проведения различных химических процессов. «Ж. прикл. хим.», 13, 978, 1940.

2. Плановский А. Н. К теории непрерывных процессов. «Химическая промышленность», сообщение 1, № 5, 5, 1944; сообщение 2, № 6, 5, 1944.

3. Денисов Е. Т., Майзус З. К., Скибида И. П. Кинетические закономерности реакций автокаталитического типа в открытых системах. ДАН СССР, 128, 755, 1959.

4. Филиппов Ю. В. Влияние переноса реагирующих веществ вдоль потока на кинетику реакции в потоке. Ст. в сб. «Кинетика и катализ». Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 13.



ГЛАВА VI

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

§ 1. Возможные промежуточные реакции при окислении циклогексана

Современные воззрения на механизм жидкофазного окисления углеводородов исходят из представления о том, что главным первичным продуктом процесса окисления, образующимся в результате цепной радикальной реакции, являются гидроперекиси. Все остальные молекулярные продукты образуются путем распада, окисления и других реакций первоначально возникающей гидроперекиси. В случае легко окисляющихся веществ, таких, как тетралин, *изо*-пропил-бензол, эфиры линолевой кислоты и других, эти представления находят широкое экспериментальное подтверждение и являются общепринятыми [1].

Сложнее решается этот вопрос в случае циклогексана и других насыщенных углеводородов, которые окисляются с большими скоростями лишь при повышенных температурах порядка 130—160°. Если у непредельных и алкилароматических углеводородов, имеющих одну или несколько ослабленных СН-связей в α -положении к двойной связи или ароматическому кольцу, на начальных стадиях реакции количество поглощенного кислорода почти точно совпадает с количеством образовавшейся перекиси, то при окислении циклогексана в стальном сосуде почти с самого начала реакции подавляющая часть поглощенного кислорода приходится на долю циклогексанола и циклогексанона [2]. Таким образом, в этом случае

вопрос о роли гидроперекиси циклогексила как основном промежуточном продукте остается открытым. Точно так же этот вопрос не может быть решен и путем анализа кинетических кривых накопления продуктов реакции.

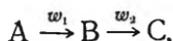
Несколько проще обстоит дело в случае окисления циклогексана в сосудах из стекла [3, 4]. На рис. 47 изображена кинетическая картина накопления продуктов окисления циклогексана при проведении процесса в стеклянной пробирке (температура 155° , давление 9 ат). Обращает на себя внимание то, что с самого начала реакции концентрация гидроперекиси циклогексила значительно превышает концентрацию остальных продуктов реакции, причем ее максимальная величина достигается значительно раньше, чем у циклогексанона и циклогексанола. Характерно также и то, что максимальная концентрация гидроперекиси в этом случае более чем втрое превышает концентрацию гидроперекиси, достигаемую в стальном сосуде. Рассмотренная кинетическая картина хорошо согласуется с представлением о первичном образовании гидроперекиси циклогексила и ее дальнейшем распаде с образованием циклогексанона и циклогексанола.

Образование и распад гидроперекиси циклогексила не исчерпывают всего многообразия промежуточных реакций, имеющих место при жидкофазном окислении циклогексана. Циклогексанол и циклогексанон также подвергаются ряду дальнейших превращений. На основании изучения обычных кинетических данных и результатов окисления чистых соединений можно получить лишь самое приблизительное представление о характере и скоростях этих превращений. Для такого сложного процесса, как окисление циклогексана, наиболее точные сведения о реакциях промежуточных соединений могут быть получены с использованием развитого в последние годы кинетического варианта метода меченых атомов.

§ 2. Метод меченых атомов

Применение метода меченых атомов для изучения кинетики промежуточных реакций позволяет установить направления и скорости, по которым реагируют молекулярные промежуточные продукты. Зная скорость расходования и кинетику накопления какого-либо вещества, легко найти также скорость его образования по всему ходу реакции. Этот метод впервые был применен для исследования механизма сложных реакций М. Б. Нейманом [5] и в дальнейшем получил широкое распространение.

Сущность кинетического варианта метода меченых атомов сводится к тому, чтобы, пометив каким-либо изотопом одно из соединений, которое непрерывно образуется и расходуется в сложной реакции, определить по скорости перехода этой пометки в продукты реакции скорость расходования промежуточного вещества. Например, если пометить радиоактивным изотопом вещество В в последовательности



то по мере протекания реакции вещество С будет накапливать радиоактивность тем скорее, чем выше скорость ω_2 превращения вещества В в С.

Содержание радиоактивного изотопа в каком-либо веществе называют его удельной радиоактивностью α , которую выражают обычно числом радиоактивных распадов, регистрируемых тем или иным счетным устройством на единицу веса:

$$\alpha = \frac{[B^*]}{[B]}, \quad (VI,1)$$

где $[B^*]$ — концентрация меченых молекул. Вещество В образуется со скоростью ω_1 и расходуется со скоростью ω_2 , поэтому

$$\frac{d[B]}{dt} = \omega_1 - \omega_2. \quad (VI,2)$$

Меченое вещество В только расходуется, поэтому согласно (VI, 1 и 2)

$$-\omega_2^* = \frac{d[B^*]}{dt} = -\alpha\omega_2 = [B] \frac{d\alpha}{dt} + \alpha \frac{d[B]}{dt}. \quad (VI,3)$$

Исключая ω_2 из (VI, 3) с помощью (VI, 2), получаем

$$\omega_1 = -\frac{[B]}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt}. \quad (VI,4)$$

Определив, как меняется на некотором отрезке времени удельная активность вещества В, находят $\frac{d\alpha}{dt}$ и определяют по формуле (VI, 4) скорость его образования ω_1 . Располагая данными о кинетике накопления В, определяют $\frac{d[B]}{dt}$ и находят скорость его расходования ω_2 по уравнению (VI, 2).

Скорость расходования можно получить несколько иным путем [3, 6]. Выразим отношение концентраций изотопных молекул вещества В в момент времени t ($[B^*]_t$) и в момент по-

метки ($[B^*]_0$) через его удельную активность и концентрацию

$$\gamma = \frac{[B^*]_t}{[B^*]_0} = \frac{\alpha_t [B]_t}{\alpha_0 [B]_0},$$

откуда имеем

$$\gamma [B]_0 = [B]_t \frac{\alpha_t}{\alpha_0} = [B]_{\text{меч}}. \quad (\text{VI,5})$$

Произведение $\gamma[B]_0$ имеет размерность концентрации и представляет собой ту часть от концентрации B_0 , которая осталась неизрасходованной к моменту времени t и которую в дальнейшем будем называть меченой долей, или концентрацией меченого продукта. Со значением меченой доли вещества B можно производить все операции, которые производят со значениями обычных концентраций, например дифференцирование, суммирование с целью подведения баланса и т. д. По своему физическому смыслу меченая доля представляет общую активность вещества, приведенную к размерности концентрации путем деления на α_0 .

Обозначим

$$\omega_{2\text{меч}} = - \frac{d[B]_{\text{меч}}}{dt} = - \frac{1}{\alpha_0} \frac{d[B^*]}{dt} = \frac{\omega_2^*}{\alpha_0}. \quad (\text{VI,6})$$

Из (VI, 3) имеем $\omega_{2\text{меч}}^* = \alpha_t \omega_2$ и с учетом (VI, 6) получаем

$$\omega_{2\text{меч}} = \omega_2 \alpha_t / \alpha_0.$$

Заменяя дробь α_t / α_0 с использованием (VI, 5), окончательно имеем

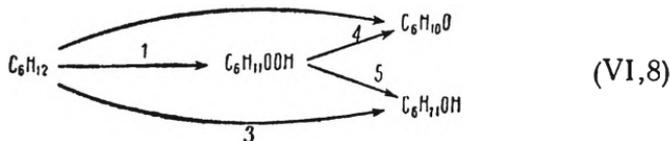
$$\omega_2 = \omega_{2\text{меч}} \frac{[B]_t}{[B]_{\text{меч}}}. \quad (\text{VI,7})$$

Формула (VI, 7) позволяет находить скорость расходования в реакции вещества B . Скорость его образования находят согласно (VI, 2).

§ 3. Реакции гидроперекиси циклогексила и пути образования циклогексанола и циклогексанона

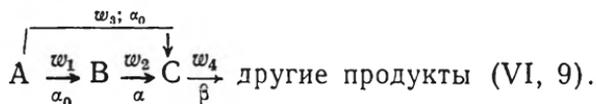
Для проведения исследования промежуточных реакций с применением метода меченых атомов необходимо наметить определенную схему превращения промежуточных продуктов. Исходя из этой схемы, нужно вывести основные кинетические закономерности перераспределения продуктов с изотопной пометкой и сравнить их с закономерностями, наблюдаемыми на опыте. Возможная схема превращения циклогексана и ос-

повных продуктов его окисления выглядит следующим образом:



Возможность протекания промежуточных реакций по направлениям 1, 4 и 5 подтверждается многочисленным экспериментальным материалом. Направления 2 и 3, по которым непосредственно из молекулы циклогексана через ряд быстрых стадий с участием свободных радикалов могут образовываться циклогексанол и циклогексанон, являются гипотетическими и требуют специальной проверки.

Для дальнейшего рассмотрения упростим схему (VI, 8) и запишем ее в буквенных символах



Здесь А — циклогексан, В — гидроперекись циклогексила, С — циклогексанол или циклогексанон.

Для проверки этой схемы удобнее всего пометить изотопом вещество В (гидроперекись циклогексила) и таким образом определить скорости ω_1 и ω_2 . Если затем найти скорость расходования вещества А, которая равна $\omega_1 + \omega_3$, то, зная ω_1 , легко найти ω_3 и т. д.

Однако синтез радиоактивной гидроперекиси циклогексила сложен, поэтому в работе [7] по исследованию последовательности образования продуктов окисления циклогексана был использован следующий прием. В определенный момент времени t_0 , когда в среде реагирующего вещества накопится достаточное количество промежуточных продуктов, добавляют небольшое количество вещества А, содержащего в молекуле радиоактивный изотоп углерода. С этого момента вещества, образующиеся непосредственно из А, будут появляться только в радиоактивном виде. Их удельная молярная радиоактивность равна удельной молярной радиоактивности исходного А после введения добавки. Удельные молярные радиоактивности α и β соединений В и С начнут расти. Зная α_0 , а также кинетику накопления В и С можно определить ω_1 ; ω_2 ; ω_3 ; ω_4 .

Общая радиоактивность вещества С равна

$$I = \beta [C], \quad (\text{VI}, 10)$$

где [C].— концентрация С. С другой стороны, скорость изменения I может быть представлена выражением

$$\frac{dI}{dt} = \omega_3 \alpha_0 + \omega_2 \alpha - \omega_4 \beta. \quad (\text{VI}, 11)$$

Для скорости накопления продукта С справедливо следующее выражение:

$$\frac{d[C]}{dt} = \omega_2 + \omega_3 - \omega_4. \quad (\text{VI}, 12)$$

Из (VI,10) имеем

$$\frac{dI}{dt} = [C] \frac{d\beta}{dt} + \beta \frac{d[C]}{dt}. \quad (\text{VI}, 13)$$

Подставляя ω_4 из (VI,12) и dI/dt из (VI,13) в (VI,11), получаем

$$\omega_3 = \frac{[C]}{\alpha_0 - \beta} \cdot \frac{d\beta}{dt} - \frac{\alpha - \beta}{\alpha_0 - \beta} \omega_2. \quad [(\text{VI}, 14)$$

Для момента времени введения в А радиоактивной добавки второй член уравнения (VI, 14) равен нулю, так как $\alpha = \beta = 0$:

$$\omega_3 = \frac{[C]}{\alpha_0} \cdot \frac{d\beta}{dt}.$$

Следовательно, если для этого момента времени $d\beta/dt = 0$, то и $\omega_3 = 0$, если $d\beta/dt$ отлично от нуля, то должен существовать путь образования С непосредственно из А.

Скорость образования В из А может быть найдена по уравнению, аналогичному (VI, 4),

$$\omega_1 = \frac{[B]}{\alpha_0 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt}; \quad (\text{VI}, 15)$$

вывод его см. в работе [5]. Располагая значением ω_1 по уравнению $\frac{d[B]}{dt} = \omega_1 - \omega_2$, находят значение скорости расхода $B - \omega_2$.

Рассмотрим результаты опытов с добавкой радиоактивного циклогексана по ходу реакции [7]. Окисление циклогексана проводили при 140° в стальном реакторе объемом 30 мл. Через 4 ч после начала реакции в реактор вводили 3—5% радиоактивного циклогексана- C^{14} . Кинетические кривые гидроперекиси циклогексила, циклогексана и циклогексанона, построенные начиная с этого момента, показаны на рис. 63. После введения циклогексана отбирали пробы, из которых выделяли промежуточные продукты в виде производных, и определяли их активность. Циклогексанол выделяли в виде сложного

эфира с 3,5-динитробензойной кислотой, циклогексанон — в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Гидроперекись циклогексила выделяли путем перевода ее в натриевую соль [8], которую затем разлагали в водном растворе, пропуская углекислый газ. Выделившуюся чистую гидроперекись нагревали с 3%-ным раствором H_2SO_4 в уксусной кислоте. Образовавшийся циклогексанон осаждали в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Выделенные продукты сжигали до CO_2 . Углекислый газ вводили в счетчик внутреннего наполнения и определяли его радиоактивность.

На рис. 64 показана кривая возрастания удельной активности гидроперекиси, циклогексанона и циклогексанола. Как видно, удельная активность гидроперекиси циклогексила возрастает с большей скоростью и стремится к достижению предельного значения. Это указывает на высокую скорость образования гидроперекиси непосредственно из циклогексана и высокую скорость ее распада. После введения радиоактивного циклогексана концентрация гидроперекиси остается на значительном отрезке времени приблизительно постоянной; это значит, что $\omega_1 = \omega_2$ (см. схему VI, 9). Если допустить, что гидроперекись циклогексила в условиях эксперимента распадается по закону первого порядка, то из (VI, 15) имеем

$$k [B] = \frac{[B]}{\alpha_0 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt}.$$

После интегрирования получаем

$$\alpha = \alpha_0 (1 - e^{-kt})$$

или

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0} = -kt. \quad (VI, 16)$$

Из рис. 65 видно, что экспериментальные значения α — удельной активности перекиси — действительно описываются уравнением (VI, 16). Константа распада $K = (4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

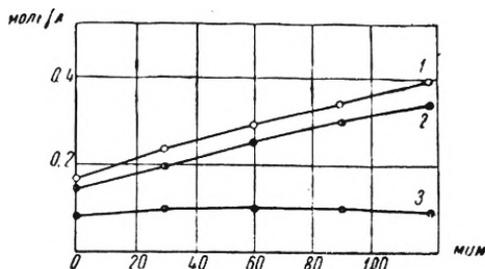


Рис. 63. Кинетические кривые продуктов окисления циклогексана после введения радиоактивного циклогексана (140° , стальной реактор, 4 ч после начала реакции): 1—циклогексанон; 2—циклогексанол; 3—гидроперекись циклогексила

Кривая удельной активности циклогексанона в нулевой момент времени имеет производную, равную нулю. Это означает, что для циклогексанона $\omega_3=0$, и он не образуется непосредственно из циклогексана. Для циклогексанола производная от удельной активности в нулевой точке не равна нулю, что указывает на существование такого пути, по которому

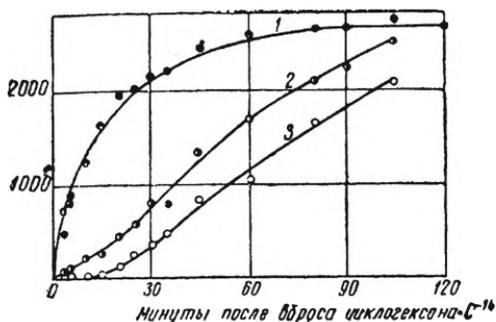


Рис. 64. Кривые изменения удельных молярных активностей после введения в окисляющийся циклогексан добавки радиоактивного циклогексана (140° , стальной реактор):

1—гидроперекись циклогексила;
2—циклогексанол; 3—циклогексанон

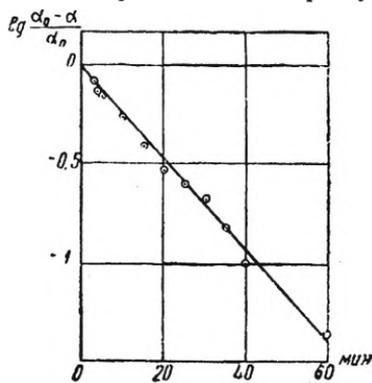
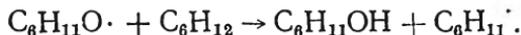
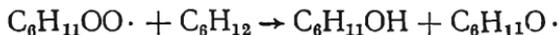


Рис. 65. Полулогарифмическая анаморфоза кривой изменения удельной активности гидроперекиси после введения радиоактивного циклогексана (140° , стальной реактор)

циклогексанол образуется непосредственно из циклогексана. Говоря о непосредственном образовании его, мы имеем в виду, что этот процесс связан с одной или несколькими промежуточными стадиями, включающими только свободные радикалы и протекающими поэтому с высокой скоростью. Для образования циклогексанола непосредственно из циклогексана может быть предложен следующий элементарный механизм:

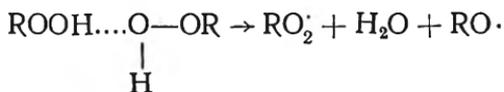


Не исключено, что образование циклогексанола непосредственно из циклогексана объясняется реакцией перекисного радикала с катионом металла переменной валентности (железа), растворенном в окисляющемся циклогексане. Такое объяснение хорошо согласуется с фактом участия солей металлов переменной валентности в реакции продолжения цепи (см. гл. VII).

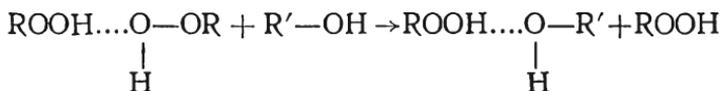
Рассмотренные выше формулы позволяют оценить количество циклогексанола, образующегося непосредственно из циклогексана. При этом оказывается, что путем распада гидроперекиси циклогексила образуется около 70% циклогексанола, а 30% образуется из циклогексана, минуя стадию образования гидроперекиси.

Исследования с мечеными атомами позволили проследить за распадом гидроперекиси циклогексила непосредственно в среде окисляющегося циклогексана. Интересно поэтому провести сопоставление с распадом этой гидроперекиси в иных условиях.

Распад гидроперекисей в зависимости от условий реакции может происходить как по первому, так и по второму порядку [1]. Нередки случаи, когда порядок реакции лежит между первым и вторым. Первый порядок проявляется обычно при концентрациях гидроперекисей, меньших 0,02 М и температурах выше 100°. При больших концентрациях и низких температурах распад перекисей в углеводородах имеет порядок выше первого. В работе Бейтмана и Хьюза получены доказательства, что второй порядок распада связан с образованием димерных молекул гидроперекисей вследствие образования водородных связей [9]



Если наряду с гидроперекисью в растворе содержатся спирты, кислоты и другие полярные продукты, то образование димерных молекул гидроперекисей будет затруднено в результате конкуренции такого процесса:



В этом случае второй порядок распада будет наблюдаться при концентрациях гидроперекисей более высоких, чем в чистом растворителе. Сопоставление имеющихся литературных данных [6] показывает, что в условиях окисления циклогексана распад гидроперекиси циклогексила должен иметь преимущественно первый порядок. Именно это обстоятельство позволило в вышеописанных исследованиях с использованием меченых атомов допустить при выводе формулы (VI, 16) первый порядок распада гидроперекиси циклогексила.

Распад гидроперекиси циклогексила в среде циклогексана в стеклянных вакуированных ампулах при температурах 130—150° был изучен в работе Фаркаса и Пассалья [8]. При начальной концентрации 0,0252 М. гидроперекись распадается по первому порядку; константа скорости реакции равна $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ при 140°. При концентрации 0,111 М. константа скорости непрерывно возрастает с глубиной реакции, что авторы объясняют каталитическим действием продуктов распада. Значение константы, полученное Фаркасом и Пассалья, в 70 раз меньше, чем при распаде в среде окисляющего углеводорода. Такое различие в скоростях распада гидроперекиси циклогексила может быть следствием ряда причин: различия материала стенок сосуда, ускоряющего влияние продуктов реакции и, наконец, влияние на распад свободных радикалов, присутствующих в зоне реакции. Некоторое представление о влиянии этих факторов можно получить, сопоставляя константы распада гидроперекиси при 140°, полученные в разных условиях (см. табл. 12).

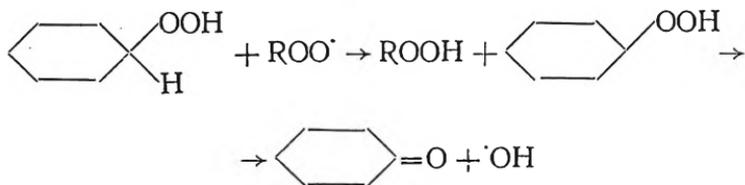
Т а б л и ц а 12

Константы скорости распада гидроперекиси при 140°,
полученные в разных условиях

$k, \text{ мин}^{-1}$	Условия эксперимента	Ссылки на литературу
$4,9 \cdot 10^{-2}$	В среде окисляющего циклогексана (стальной реактор)	[7]
$1,75 \cdot 10^{-2}$	В окисляющемся циклогексане в присутствии ингибитора (стальной реактор)	[11]
$1,57 \cdot 10^{-2}$	В среде окисленного циклогексана в атмосфере азота (стальной реактор)	[10]
$1,26 \cdot 10^{-2}$	В чистом циклогексане (стальной реактор)	[10]
$1,1 \cdot 10^{-2}$	В среде окисляющегося циклогексана (стеклянный реактор)	[4]
$0,07 \cdot 10^{-2}$	Чистый циклогексан, вакуированные стеклянные ампулы	[8]

Анализ данных таблицы показывает, что металлическая стенка сосуда очень сильно ускоряет распад гидроперекиси циклогексила (ср. в таблице строки 6 и 4). Продукты окисления циклогексана также оказывают ускоряющее действие, хотя и не в такой сильной степени (ср. в таблице строки 4, 3 и 2)! Довольно сильное ускоряющее действие оказывает

сама реакция окисления циклогексана (ср. в таблице строки 2 и 1). Это связано с индуцированным свободными радикалами распадом гидроперекиси, механизм которого можно представить следующим образом:



В этом процессе вместо вступившего в реакцию ROO^\bullet появляется свободный радикал OH^\bullet , который продолжает цепь окисления. Реакционная способность свободного радикала OH^\bullet значительно выше, чем у циклогексилпероксидного радикала. Поэтому такая реакция должна вести к ускорению процесса окисления циклогексана, хотя она и не приводит к образованию дополнительных количеств свободных радикалов.

Константы скорости распада гидроперекиси циклогексила в среде циклогексана, окисляющегося в стеклянном реакторе, значительно выше, чем при распаде в эвакуированных стеклянных ампулах. Это также указывает на индуцированный распад. Тем не менее эта константа примерно вчетверо ниже, чем в случае окисления в стальном реакторе. Это различие скоростей распада гидроперекиси циклогексила позволяет понять причину высокой предельной концентрации гидроперекиси при окислении циклогексана в стеклянном сосуде.

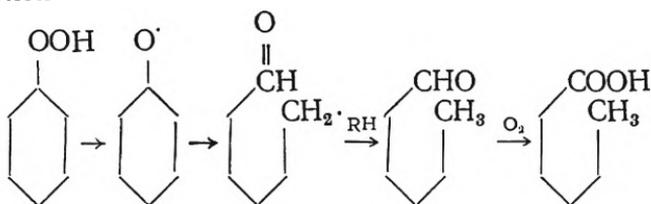
Таким образом, распад гидроперекиси циклогексила в процессе окисления циклогексана протекает различными путями и по различным механизмам. Ускорение распада перекиси в металлическом сосуде связано скорее всего с гетерогенной реакцией на стенке. Не исключено также, что частично распад катализируется небольшим количеством ионов металлов (Co, Mn, Cr), которые могут переходить в раствор по мере протекания реакции. Ряд кинетических данных указывает на то, что при распаде гидроперекиси под действием металлической поверхности не образуются свободных радикалов, которые могут ускорять реакцию окисления циклогексана.

Влияние на распад гидроперекисей кислородсодержащих нейтральных продуктов было отмечено в ряде работ [2, 8]. Еще более сильное ускоряющее действие оказывают кислоты, в том числе карбоновые, так как они вызывают распад гидроперекисей по ионному механизму [12, 13]. Наиболее реакционноспособ-

собные продукты окисления могут не только вызывать дополнительный распад гидроперекиси, но и вступать с нею в различные окислительно-восстановительные реакции. Все эти реакции также, по-видимому, не приводят к образованию дополнительных количеств свободных радикалов и не оказывают существенного влияния на скорость процесса окисления циклогексана.

Ряд кинетических данных указывает на то, что единственная реакция распада гидроперекиси циклогексила, в результате которой образуются свободные радикалы, — это гомолиз молекулы гидроперекиси по наиболее слабой O—O-связи, константа скорости которой определена Фаркасом и Пассалья. Несмотря на малую скорость этого процесса, он тем не менее оказывает серьезное влияние на кинетику окисления циклогексана.

Состав продуктов распада гидроперекиси циклогексила мало зависит от условий, в которых протекает эта реакция. Главными продуктами распада являются циклогексанон и циклогексанол, образующиеся примерно в одинаковых количествах [2, 10]. Помимо этих продуктов, при распаде гидроперекиси образуется также капроновый альдегид, легко окисляющийся в капроновую кислоту [13]. Образование капронового альдегида является результатом изомеризации свободного циклогексилоксирадикала. Этот факт наглядно показывает, что при распаде гидроперекиси частично идет гомолиз O—O-связи

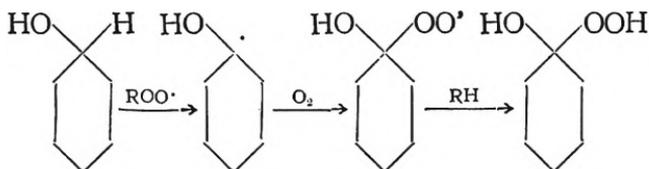


§ 4. Промежуточные реакции циклогексанола

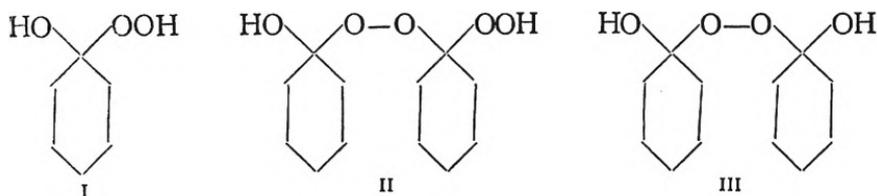
Жидкофазное окисление циклогексанола молекулярным кислородом протекает значительно легче, чем окисление циклогексана. По своему механизму этот процесс является цепной вырожденно-разветвленной реакцией; при температуре 50° длина цепи достигает 370 звеньев [14]. В циклогексане при 140° длина цепи составляет всего лишь около 40 звеньев [11].

В результате жидкофазного окисления циклогексанола образуются оксикиклогексилгидроперекись, циклогексанон и

адипиновая кислота. Этот процесс был положен в основу ряда патентов на получение адипиновой кислоты [15—21]. Химический механизм окисления циклогексанола может быть рассмотрен на основе работы Н. Броуна и др. [22], которые показали, что главным продуктом этой реакции является 1,1-оксициклогексилгидроперекись. Это указывает на то, что водород, стоящий в α -положении в молекуле циклогексанола, имеет повышенную реакционную способность и взаимодействует с перекисными радикалами. По месту образовавшейся свободной валентности возникает гидроперекисная группа

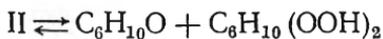


Оксициклогексилгидроперекись является весьма лабильным и реакционноспособным соединением, вследствие чего ее не удастся выделить из продуктов окисления циклогексанола. Заключение о ее строении были сделаны на основании того, что при взаимодействии перекиси, содержащейся в окисленном циклогексаноле, с солями двухвалентного железа, образуется 1,10-декандикарбоновая кислота (выход 68,4%) [22]. Эта же кислота может быть получена (выход 52%) при взаимодействии сульфата закисного железа с гидроперекисью, которая образуется при взаимодействии циклогексанола и перекиси водорода [23]. Оксициклогексилгидроперекись, образующаяся как при окислении циклогексанола, так и при взаимодействии H_2O_2 с циклогексанолом, не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь, по-видимому, трех соединений

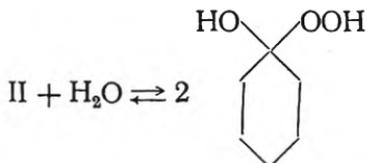


При взаимодействии перекиси водорода с циклогексанолом в первый момент образуется гидроперекись со структурой I, которая затем подвергается димеризации и превращается в II или III. По данным работы [23], в основном оксициклогексилгидроперекись имеет структуру II. В растворах при комнатной

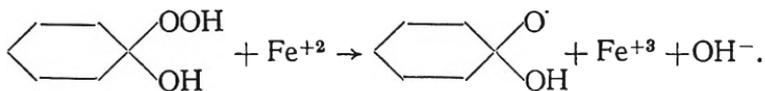
температуре эта гидроперекись более чем наполовину обратимо распадается с образованием циклогексанона и 1,1-циклогексилдигидроперекиси



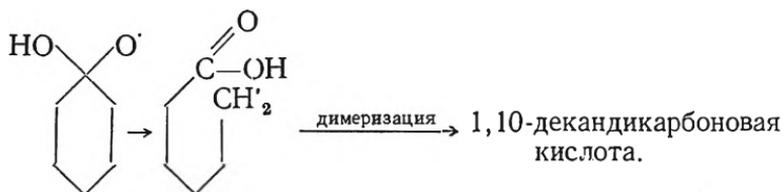
Наряду с этим равновесием в водной фазе должно существовать гидролитическое равновесие



Взаимодействие оксидоциклогексилгидроперекиси с ионами двухвалентного железа происходит скорее всего по механизму Вейса [24, 25] с образованием свободного оксидоциклогексиллоксирадикала



Образовавшийся свободный радикал, так же как и циклогексиллоксирадикал $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \cdot$ (см. предыдущий параграф), может претерпевать реакцию изомеризации [26]



Отсутствие в оксидоциклогексиллоксирадикале атомов водорода в α -положении делает невозможным процесс диспропорционирования этого радикала, вследствие чего у него остается единственная возможность реагировать по указанному пути, образуя в конечном итоге с хорошим выходом 1,10-декандикарбоновую кислоту.

Окисление циклогексанола в среде циклогексана сопряжено с развитием основного процесса окисления циклогексана. Химическое поведение и кинетические закономерности окисления циклогексана особенно четко были выявлены в опытах с малыми добавками меченного радиоактивным углеродом цик-

логексанола в развившуюся реакцию окисления циклогексана [4]. Окисление проводилось при температуре 155° и давлении 9 ат в стеклянном сосуде. Меченый циклогексанол вводили через $2,5 \text{ ч}$ после начала реакции. В этот момент концентрация гидроперекиси достигала максимума — $0,32 \text{ мол/л}$, а концентрация циклогексанола и циклогексанона была равна $0,17$ и $0,25 \text{ мол/л}$ соответственно (см. рис. 47). После введения меченого циклогексанола его концентрация в продуктах окисления возрастала всего лишь на 5% , что не вносило никаких заметных искажений в кинетику реакции окисления.

На рис. 66 представлены кинетические кривые расходования меченого циклогексанола и накопления меченых циклогексанона и адипиновой кислоты. Концентрации меченых продуктов рассчитаны по формуле (VI, 5) (см. § 2). Эти кинетические кривые отображают типичную картину последовательного превращения: циклогексанол \rightarrow циклогексанон \rightarrow адипиновая кислота.

Начальная скорость образования циклогексанона равна начальной скорости расходования циклогексанола. Таким образом, в среде окисляющегося циклогексана окисление циклогексанола с количественным выходом приводит к образованию циклогексанона. Из этого следует, что первоначально образовавшаяся оксикиклогексилгидроперекись не успевает в условиях реакции вступить в реакции димеризации и распадается, причем помимо циклогексанона образуется также перекись водорода

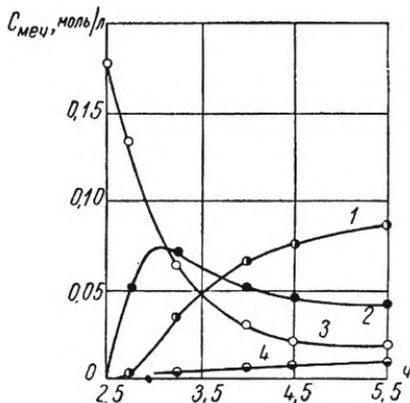
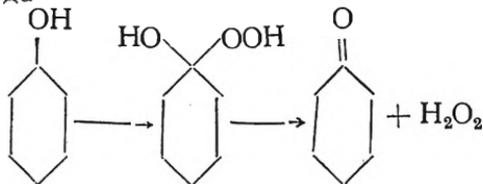


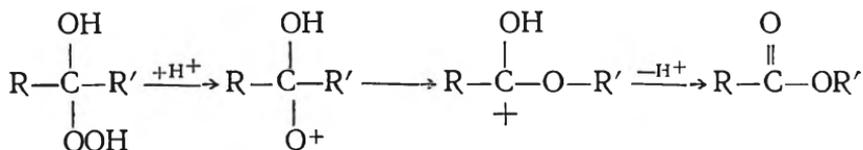
Рис. 66. Кинетическая кривая меченых продуктов окисления циклогексана после введения добавки радиоактивного (C^{14}) циклогексанола через $2,5 \text{ ч}$ после начала реакции (стеклянный реактор, 155°): 1—адипиновая кислота; 2—циклогексанон; 3—циклогексанол; 4—углекислый газ

При высокой температуре перекись водорода быстро распадается или вступает в реакции с легко окисляющимися продуктами. Поэтому равновесие последней реакции практически начело сдвинуто в сторону циклогексанона.

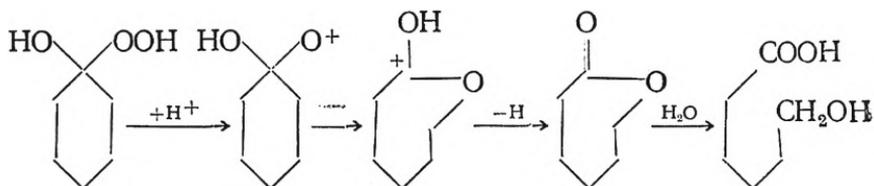
Роль оксидоциклогексилгидроперекиси не ограничивается только ее участием в реакции образования циклогексанона. По-видимому, она является главным продуктом, ионный распад которого приводит к образованию оксикапроновой кислоты, а радикальный распад — к капроновой кислоте. Обе эти кислоты содержатся в продуктах окисления циклогексана, хотя и в небольших количествах.

Рассмотрим возможный механизм образования оксикапроновой и капроновой кислот; это позволит более полно охарактеризовать промежуточные реакции, происходящие при окислении циклогексана.

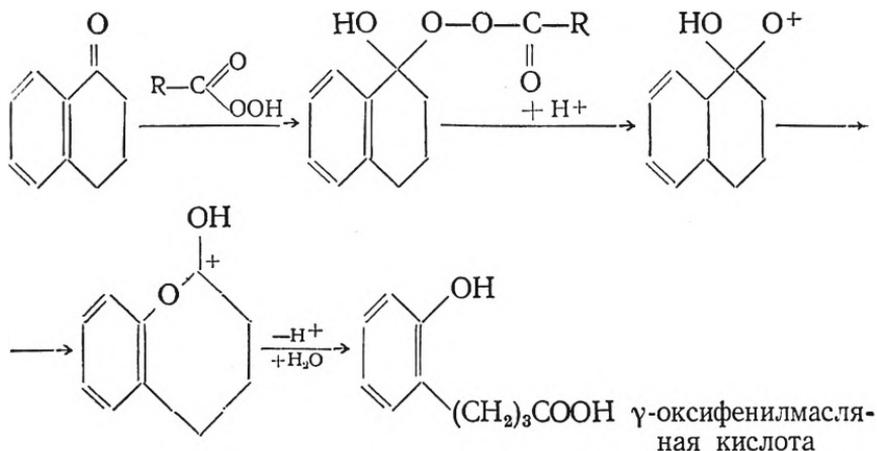
Многочисленные экспериментальные данные [27] указывают на то, что 1,1-оксигидроперекиси в среде, содержащей кислоты, претерпевают превращения по следующему механизму:



В случае 1,1-оксициклогексилгидроперекиси эта реакция приводит к образованию ϵ -капролактона, гидролиз которого дает ϵ -оксикапроновую кислоту

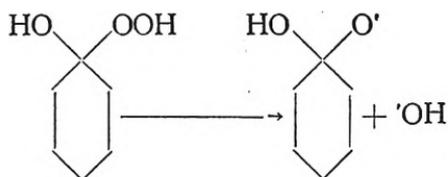


Такой механизм образования ω -оксикислот при жидкофазном окислении циклических углеводородов был в свое время предложен Робертсоном и Уотерсом [28]. Они исходили, однако, из того, что исходным веществом этой цепи превращений являются не оксигидроперекиси, а оксикалцилперекиси, образующиеся при взаимодействии кетонсв с перкислотами, которые также являются промежуточными продуктами окисления. Точка зрения этих авторов может быть проиллюстрирована следующим механизмом на примере α -тетралона:

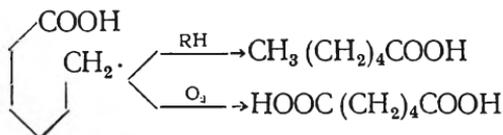


Недооценка ими роли спиртов в реакции окисления и дальнейшего промежуточного образования оксигидроперекисей произошла, по-видимому, из-за слабой изученности в то время механизма окисления спиртов. Химизм и кинетические особенности этой реакции были выяснены в основном на протяжении лишь последнего пятилетия.

В молекуле 1,1-оксициклогексилгидроперекиси наиболее слабой является O—O-связь. Поэтому при температуре 130—160° эта гидроперекись может в небольших количествах (по-видимому, 1—2% или меньше) претерпевать распад с образованием свободных радикалов того же строения, что и при взаимодействии с ионами двухвалентного железа:



Как мы уже видели, этот радикал способен к изомеризации. Образовавшийся изомеризованный радикал при низких температурах претерпевает преимущественно реакцию рекомбинации [22], которая практически не требует энергии активации. Если же такой радикал возникает в среде окисляющегося циклогексана, то при этих температурах он в основном будет реагировать с окружающими молекулами, образуя капроновую кислоту, а также взаимодействовать с кислородом, превращаясь в адипиновую кислоту.

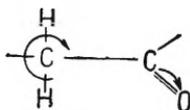


Этот процесс наряду с рассмотренной выше (§ 3) изомеризацией циклогексилоксирадикала, образующегося при распаде гидроперекиси, также приводит к образованию капроновой кислоты.

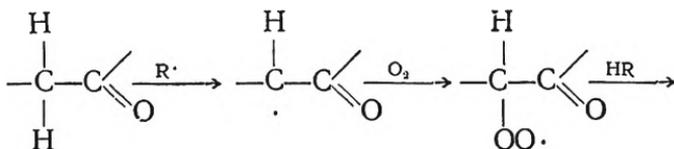
Помимо рассмотренных промежуточных реакций, циклогексанол в процессе окисления циклогексана вступает также в реакции образования сложных эфиров (см. ниже).

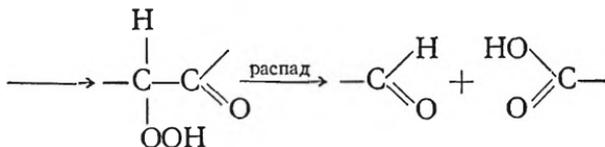
§ 5. Промежуточные реакции циклогексанона

Жидкофазное окисление кетонов изучено значительно полнее, нежели окисление спиртов. Эта реакция, так же как и окисление спиртов, имеет цепной вырожденно-разветвленный механизм и протекает при температурах значительно более низких, чем окисление углеводородов, что указывает на высокую реакционную способность кетонов. Первоначально считалось, что эта склонность кетонов к окислению связана с возможностью образования ими енольных форм [29]. С развитием электронных представлений утвердился взгляд, что наиболее активными связями в молекуле кетона являются СН-связи в α -положении к карбонильной группе. Увеличение реакционной способности этих связей обусловлено индукционным влиянием атома кислорода и σ - π сопряжением с электронами С=О-связи



Этот взгляд нашел свое подтверждение во многих работах, посвященных жидкофазному окислению кетонов молекулярным кислородом. Было показано, что первичным продуктом этой реакции являются α -кетогидроперекиси [30—32]. Эти гидроперекиси весьма лабильны и легко распадаются с образованием одного эквивалента кислоты и альдегида. В целом схема окисления кетонов может быть изображена следующим образом:



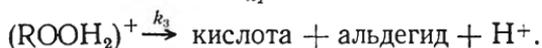
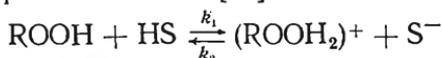


Альдегиды, образующиеся при окислении кетонов, как правило, подвергаются дальнейшему окислению и превращаются в конечном итоге в карбоновые кислоты.

Главными продуктами окисления циклогексанона являются α -кетогидроперекись, адипиновая кислота, ее моноальдегид и ε -оксикапроновая кислота. Помимо этих соединений, образуются также в небольших количествах α -циклогексанолон (0,5—1%), 1,2-циклогександион (0,5—1%), валериановая (1—5%) и глутаровая кислоты (1%) [33]. Выходы главных продуктов довольно значительно варьируют в зависимости от условий реакции. При низких температурах (до 100°) и малых глубинах превращения идет преимущественно образование α -гидроперекиси циклогексанона. Низкие температуры способствуют также сохранению в реакции моноальдегида адипиновой кислоты, выходы которого могут достигать величин, имеющих препаративное значение [34]. При более высоких температурах образуется адипиновая кислота. Ее выход значительно повышается, если окисление циклогексанона проводить в присутствии монокарбоновых алифатических кислот, например уксусной [35—40].

Гидроперекись циклогексанона ведет себя в реакции окисления циклогексанона как типичный промежуточный продукт [33]. Максимальная концентрация гидроперекиси при окислении циклогексанона в присутствии лаурината марганца (0,01%) и температуре 100° составляет 0,09—0,11 моль/л. Ионы металлов переменной валентности ускоряют распад гидроперекиси циклогексанона, хотя и не так сильно, как распад гидроперекисей углеводов. Так, например, оценка константы скорости распада α -гидроперекиси циклогексанона в нейтральном циклогексаноне при 90°, проведенная на основании данных В. Притцкова [41], дает значение $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. При той же температуре в присутствии 0,01% лаурината марганца эта константа в нейтральном циклогексаноне должна быть равна приблизительно $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, т. е. увеличивается в 60 раз. Константа скорости распада гидроперекиси тетралина при 20° равна $0,6 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$ без катализатора и $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ в присутствии 0,01% нафтената кобальта [42], т. е. в этом случае увеличение константы происходит в 20 000 раз.

Как мы видим, некаталитический распад гидроперекиси циклогексанона протекает довольно медленно и сопоставим, например, со скоростью распада гидроперекиси тетралина ($k=3,4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ при 90°) [42]. Отличительной особенностью α -гидроперекиси циклогексанона, а также гидроперекисей многих других кетонов является их чувствительность к кислотам. При 90° и концентрации карбоновых кислот $0,625 \text{ экв/л}$ константа скорости распада α -гидроперекиси циклогексанона составляет около $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ и сопоставима с константой скорости распада в присутствии $0,01\%$ лаурината марганца. Как показал Притцков, константа скорости распада в присутствии карбоновых кислот возрастает прямо пропорционально квадратному корню из их концентрации. Эта зависимость указывает на то, что молекула кислоты является непосредственным участником распада гидроперекиси в кислой среде, что может быть выражено схемой [41]



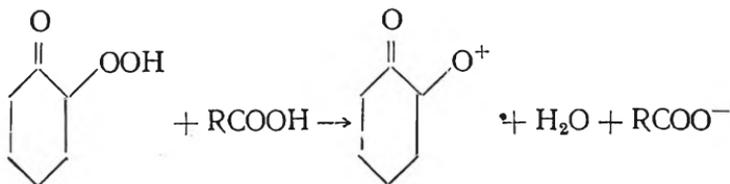
Согласно этой схеме скорость распада равна

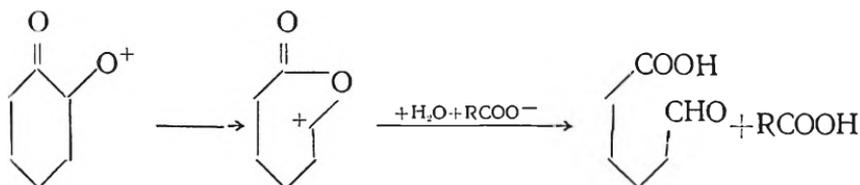
$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{ROOH}] [\text{HS}]}{k_2 [\text{S}^-] + k_3}$$

Карбоновые кислоты в жидкой фазе почти нацело димеризованы [43], поэтому $[\text{HS}] = \sqrt{\frac{[\text{D}]}{K}}$, где $[\text{D}]$ — концентрация димера, которая приблизительно равна половине концентрации кислоты в обычном понимании: $[\text{D}] = 1/2[\text{Ac}]$, K — константа димеризации. С учетом димеризации получаем зависимость скорости распада от концентрации кислоты, наблюдаемую на опыте [41]:

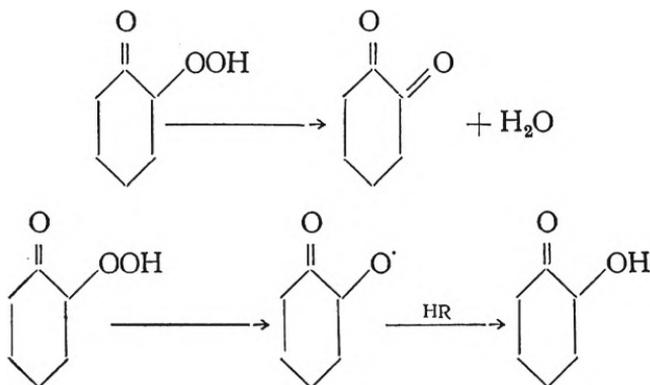
$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{ROOH}] \sqrt{[\text{Ac}]}}{\sqrt{2K} (k_2 [\text{S}^-] + k_3)}$$

Кислотный распад α -гидроперекиси циклогексанона приводит к образованию моноальдегида адипиновой кислоты





Паряду с ионным распадом в небольших размерах идет также свободно-радикальный и молекулярный распад, приводящий к образованию 1,2-циклогександиона и α -циклогексанолна



Скорость обоих процессов составляет не более $1/50$ от скорости кислотного распада при 100° [33].

Окисление адипинового моноальдегида приводит к образованию адипиновой кислоты. Ниже этот вопрос будет обсужден подробно.

Рассмотрим данные по изучению окисления циклогексанона в среде окисляющегося циклогексана. Представления о скоростях окисления циклогексанона в среде циклогексана дают опыты, поставленные с добавками радиоактивного циклогексанона [44]. На рис. 67 приведены кинетические кривые накопления циклогексанона, получаемого окислением циклогексана в автоклаве из нержавеющей стали объемом 30 мл при трех различных температурах. По прошествии определенного времени после начала реакции (5 ч при 142° ; 2,5 ч при 150° и 1,5 ч при 157°) в окисляющийся циклогексан вводили циклогексанон, меченный радиоактивным углеродом по карбонильной группе. Количество вводимого меченого циклогексанона составляло 5% от его содержания в продуктах реакции к моменту введения. В дальнейшем следовали отборы проб, анализы и определение радиоактивности циклогексанона. По

данном анализа рассчитывали концентрацию меченого циклогексана в реакции.

На рис. 68 приведены кинетические кривые, из которых видно, что скорость окисления меченого циклогексана на протяжении значительного времени остается приблизительно постоянной. Одно из возможных объяснений этого факта мо-

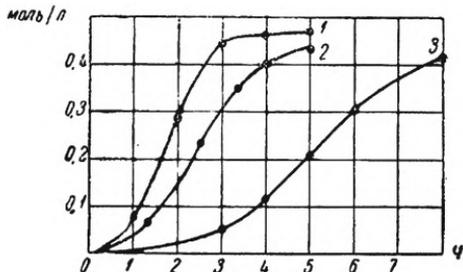


Рис. 67. Кинетические кривые накопления циклогексана при окислении циклогексана в стальном реакторе объемом 30 мл:

1—при 142°; 2—при 150°; 3—при 157°

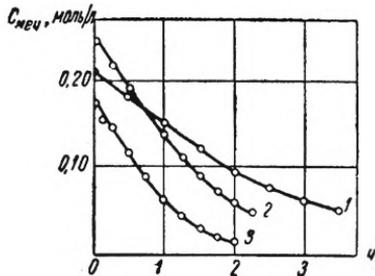


Рис. 68. Кинетические кривые меченого циклогексана после введения радиоактивной добавки (стальной реактор)

жет быть следующим. Циклогексанон, общая концентрация которого растет по ходу окисления циклогексана, оказывает на реакцию ускоряющее действие, ускоряя одновременно и процесс окисления меченого циклогексана. В этом случае скорость окисления меченого циклогексана должна быть пропорциональна не только его концентрации ($C_{\text{меч}}$), но также и общей концентрации кетона. Если зависимость скорости окисления от общей концентрации кетона подчиняется первому порядку, то скорость окисления меченого циклогексана равна

$$\omega_{\text{меч}} = kC_{\text{меч}}C_t \quad (\text{VI},17)$$

При этом k должна быть постоянной по ходу реакции. Значения k ($л \cdot \text{моль} \cdot \text{ч}^{-1}$) для различных моментов времени при разных температурах представлены в табл. 13 [44].

Температурный ход константы k позволяет найти для нее энергию активации и преэкспонент

$$k = 1,1 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{24000}{RT}\right) л \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} [44].$$

Значения k для различных моментов времени при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	Время после ввода радиоактивного циклогексанона, мин												Среднее значение k , л/моль/ч	
	0	7,5	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240		270
142	1,42	—	—	1,29	—	1,21	—	1,47	1,33	1,12	1,10	1,24	1,20	$1,22 \pm 0,2$
150	1,80	—	1,70	1,66	—	1,79	1,93	1,89	1,54	—	—	—	—	$1,72 \pm 0,2$
157	3,79	3,83	3,43	3,45	2,76	3,14	3,09	3,13	—	—	—	—	—	$3,34 \pm 0,3$

Эту константу можно использовать для нахождения скорости окисления всего циклогексанона, а не только его меченой части. Как уже указывалось (см. формулу VI, 7),

$$\frac{w_{\text{меч}}}{C_{\text{меч}}} = \frac{w_t}{C_t},$$

где w_t — скорость окисления всего циклогексанона.

Подставляя это выражение в (VI, 17), получаем

$$w_t = kC_t^2. \quad (\text{VI}, 18)$$

Таким образом, формально окисление циклогексанона в среде окисляющегося без катализатора циклогексана описывается уравнением второго порядка*. Этот порядок реакции окисления циклогексанона тесно связан с ее элементарным механизмом; он будет рассмотрен в гл. VIII. Применимость уравнения (VI, 18) для вычисления скорости окисления циклогексанона в циклогексане для случая стального реактора можно проиллюстрировать следующим примером. В работе [2] была определена константа скорости окисления циклогексанона в предположении, что он окисляется по первому порядку (кетон добавлялся в концентрации несколько выше предельной). При температуре 135° и средней концентрации кетона, равной $0,7$ моль/л, эта условная константа $k_{\text{сл}} = 0,59$ ч⁻¹. Между этой константой скорости и константой k из уравнения (VI, 18) существует простая связь

$$k_{\text{усл}} = k[C_0H_{10}O].$$

* Использование уравнения (VI, 18) для определения скорости окислений циклогексанона дает удовлетворительный результат только до момента достижения максимума на кинетической кривой циклогексанона. Затем вторичные процессы сильно меняют величину константы скорости.

Отсюда следует, что для рассматриваемого случая

$$k = \frac{k_{\text{усл}}}{[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}]} = \frac{0,59}{0,7} = 0,84 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Определенная из опытов с меченым циклогексаном константа k для 135° равна $0,71 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{ч}^{-1}$, что хорошо совпадает с предыдущей величиной. Это совпадение представляет определенный интерес, так как показывает, что в отдельных случаях скорость расходования циклогексанона (или другого промежуточного соединения) может быть оценена с удовлетворительной точностью без применения метода меченых атомов.

Рассмотрим простой прием, который был использован в указанной выше работе для нахождения скорости расходования циклогексанона в среде циклогексана. Окисление проводилось в стальном автоклаве емкостью $0,3 \text{ л}$. При температуре 135° предельная концентрация циклогексанона составляла $0,4 \text{ моль/л}$. На рис. 69 приведены кинетические кривые циклогексанона (начальная концентрация $0,95 \text{ моль}$) и гидроперекиси циклогексила. Как было установлено при окислении чистого циклогексана, отношение концентрации циклогексанона к концентрации гидроперекиси одинаково в различных опытах при одинаковой глубине, измеряемой по концентрации гидроперекиси. Это позволяет по кинетической кривой циклогексанона и гидроперекиси, полученным в опыте по окислению чистого циклогексана и по кинетической кривой гидроперекиси в реакции с циклогексаном, к которому добавлен циклогексанон, воссоздать кинетическую кривую циклогексанона, образующегося в этом опыте при окислении циклогексана. На рис. 69 эта кривая показана пунктиром. Разности ординат этой кривой и кинетической кривой всего циклогексанона, отложенные во времени, дают кинетическую кривую расходования добавленного циклогексанона. Кинетическая обработка этой кривой позво-

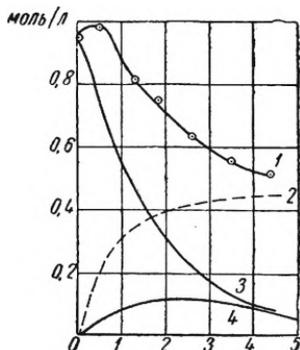


Рис. 69. Нахождение кинетической кривой расходования циклогексанона при окислении циклогексана (135° , стальной реактор):

- 1—кинетическая кривая циклогексанона;
- 2—кривая вновь образовавшегося циклогексанона;
- 3—кривая расходования добавленного циклогексанона;
- 4—кинетическая кривая гидроперекиси

150

ляет найти порядок реакции, константу скорости и с помощью ее скорость окисления всего циклогексана, присутствующего в окисляющемся циклогексане.

При окислении циклогексана в стеклянном реакторе циклогексанон расходуется также с высокой скоростью [4]. На рис. 70 показана кинетическая кривая окисления меченого циклогексана и накопления меченой адипиновой кислоты при 155° и 9 ат давления. В этом опыте небольшое количество

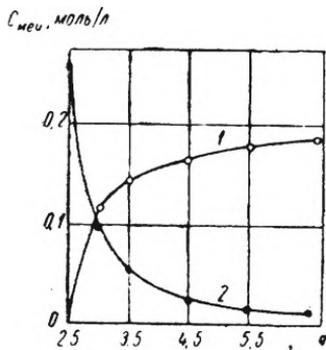


Рис. 70. Кинетические кривые меченых циклогексана и адипиновой кислоты после добавки радиоактивного циклогексана через 2,5 ч после начала реакции (стеклянный реактор, 155°): 1—адипиновая кислота; 2—циклогексанон

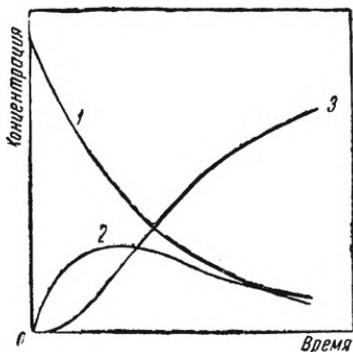


Рис. 71. Возможный вид кинетических кривых меченых циклогексана и адипиновой кислоты в случае высоких концентраций промежуточных продуктов: 1—циклогексанон; 2—промежуточные продукты; 3—адипиновая кислота

меченного радиоактивным углеродом циклогексана (около 7% от содержания в продуктах) вводилось через 2,5 ч после начала реакции (кинетику накопления продуктов см. рис. 47). В среднем на протяжении 3 ч после введения меченого циклогексана выход адипиновой кислоты составляет 74%.

Характер кинетической кривой накопления меченой адипиновой кислоты показывает, что в этих условиях как α -гидроперекись циклогексана, так и моноальдегид адипиновой кислоты* являются весьма реакционноспособными соединениями

* Наряду с этими веществами в качестве промежуточных продуктов реакции $C_6H_{10}O \rightarrow$ адипиновая кислота могут также образовываться и другие соединения. Как будет показано дальше, их концентрации столь малы, что ими всегда можно пренебречь.

и имеют малое время жизни. Об этом же говорит постоянство выхода меченой адипиновой кислоты по всему ходу реакции. Если бы эти соединения накапливались в значительных концентрациях, то кинетическая картина должна была бы иметь следующий вид (рис. 71). Выход адипиновой кислоты по ходу реакции должен возрастать, причем в самом начале он должен быть равен нулю.

Первая аналитическая точка на кривых рис. 70 получена через 0,5 ч после введения меченого циклогексанона. После этого выход меченой адипиновой кислоты остается неизменным в пределах $\pm 3\%$. Это указывает на то, что максимальная суммарная концентрация промежуточных веществ лежит в этих же пределах и максимально может составлять 6% от исходной концентрации меченого циклогексанона.

Расходование меченого циклогексанона может быть описано на начальном участке уравнением реакции первого порядка. Если считать, что расходование меченых промежуточных продуктов также подчиняется первому порядку, то для оценки относительной реакционной способности циклогексанона и этих продуктов можно использовать уравнение для промежуточного продукта двух последовательных реакций первого порядка.

Обозначим $C_6H_{10}O$ через А, промежуточные продукты через В:



Концентрация В как функция времени равна

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

После соответствующих преобразований, положив $\frac{k_2}{k_1} = r$, получаем для точки максимума на кинетической кривой для В

$$[B]_{\text{макс}} = [A_0] r^{\frac{r}{1-r}}. \quad (\text{VI}, 19)$$

Если реакционная способность В (промежуточных продуктов) много больше, чем А (циклогексанона), то $k_2 \gg k_1$ и $r \gg 1$. Уже при $r > 10$ единиц в (VI, 19) можно пренебречь:

$$[B]_{\text{макс}} \approx [A_0] r^{-1} = \frac{[A_0]}{r}. \quad (\text{VI}, 20)$$

Как мы видели, в рассматриваемом нами случае окисления меченого циклогексанона можно считать, что $\frac{[B]_{\text{макс}}}{[A_0]} \leq 0,06$, откуда согласно (VI, 20), получаем

$$\frac{k_2}{k_1} \geq 17.$$

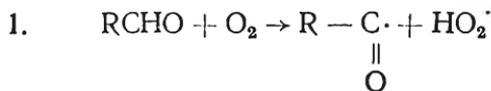
Это рассмотрение показывает, что α -гидроперекись циклогексанона, моноальдегид адипиновой кислоты и другие возможные промежуточные продукты действительно являются очень реакционноспособными веществами, скорость распада и окисления которых по крайней мере в 20 раз выше, чем у циклогексанона.

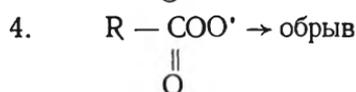
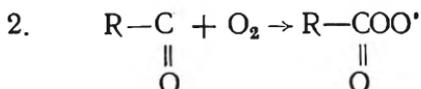
§ 6. Окисление адипинового моноальдегида в адипиновую кислоту

Как мы уже видели выше, закономерности, которые наблюдаются при окислении чистых веществ, практически до известной степени сохраняются и при окислении этих веществ в среде циклогексана. Поэтому, для того чтобы получить представления о возможных реакциях моноальдегида адипиновой кислоты, следует рассмотреть процесс окисления чистых альдегидов. Из этих соединений наиболее подробно изучен бензальдегид [45—49], несколько менее ацетальдегид [50—52]. Кроме того, изучалось также окисление масляного, энантового и капринового альдегидов [2, 53, 54]. Учитывая, что поведение молекулы альдегида в реакции окисления целиком определяется его альдегидной группой, можно полученные закономерности смело распространить и на случай адипинового моноальдегида.

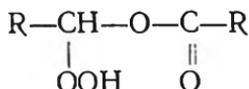
В силу высокой реакционной способности альдегидов их окисление изучали, как правило, при низких температурах (до 40°). В этих условиях окисление протекает как цепная реакция, причем длина цепи составляет около 10 000 звеньев в случае бензальдегида и несколько меньше (от 300 до 2000) в случае алифатических альдегидов.

Механизм окисления альдегидов может быть представлен следующей схемой:

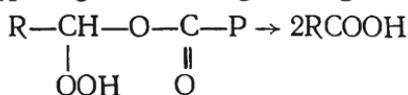
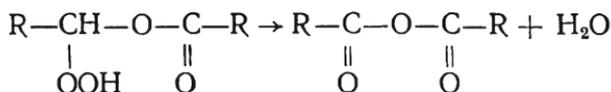




Как было показано, образовавшаяся перекислота вступает в реакцию с альдегидом, образуя оксиацилперекись, вероятнее всего, строения [50, 55, 56]

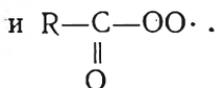


Эта перекись распадается по двум путям, образуя ангидрид кислоты или две молекулы кислоты:



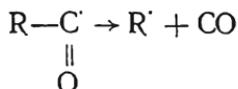
Подбором условий окисления альдегидов можно добиться почти количественного выхода ангидридов [52, 57].

При высоких температурах (135°) в среде циклогексана и гептана окисление масляного альдегида протекает с очень высокой скоростью и приводит к образованию масляной кислоты с выходом не менее 90% [2]. Вероятнее всего, что в этих условиях реакция протекает через свободные радикалы $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\cdot$



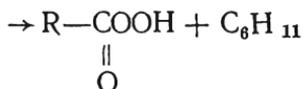
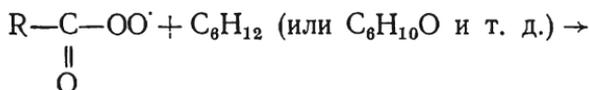
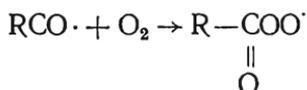
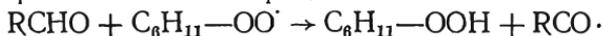
Косвенным указанием на существование радикала $\text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\cdot$

служит обнаружение при жидкофазном окислении циклогексана небольших количеств окиси углерода [2, 58], которая может получаться по реакции [59]



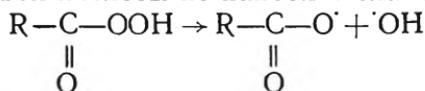
Решение вопроса о том, каким образом радикал $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OO}\cdot$

превращается в кислоту, встречает ряд серьезных трудностей. Допустим, что при жидкофазном окислении циклогексана свободный перацильный радикал, образовавшийся в результате взаимодействия адипинового моноальдегида с циклогексилпероксидным радикалом, ведущим цепи окисления, стабилизировался с образованием гемперадипиновой кислоты

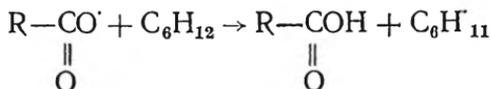


Далее необходимо выяснить, каким образом в условиях окисления гемперадипиновая кислота $-\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOH}$ —

превращается в адипиновую. Первая возможность состоит в распаде гемперадипиновой кислоты по наиболее слабой O—O-связи

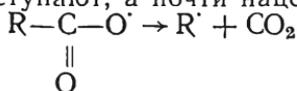


Свободный ацильный радикал, взаимодействуя с молекулой циклогексана или какого-либо другого продукта, может дать адипиновую кислоту

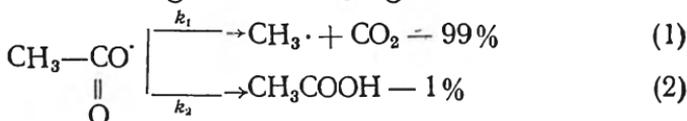
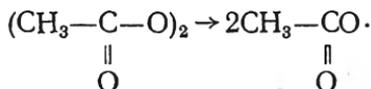


Оказывается, однако, что свободные радикалы типа $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}\cdot$

в эту реакцию не вступают, а почти целиком распадаются:



Это было показано Шварцем с сотрудниками, которые изучали распад перекисей ацилов, также протекающий через промежуточное образование свободных ацильных радикалов. При распаде перекиси ацетила в циклогексане было установлено, что при 85° радикал $\text{CH}_3\text{COO}^{\cdot}$ реагирует с молекулой углеводорода в сто раз медленнее, нежели распадается [60]



Не исключено, однако, что при температурах $130-160^{\circ}$ вероятности осуществления этих процессов будут иными и преимущественно будет идти образование кислоты. Рассмотрим эту возможность на примере ацетильного радикала. Для других ацильных радикалов соотношение скорости распада с отщеплением молекулы углекислого газа и реакции с образованием RCOOH будет приблизительно тем же самым. Имеем

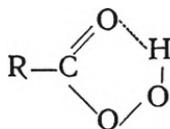
$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{k_2 [\text{C}_6\text{H}_{12}]}{k_1} = \frac{A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} [\text{C}_6\text{H}_{12}]}{A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}} = \frac{A_2}{A_1} [\text{C}_6\text{H}_{12}] e^{-\frac{E_2-E_1}{RT}}$$

Предэкспоненциальный член этого выражения от температуры практически не зависит, и температурная зависимость отношения ω_2/ω_1 целиком определяется разностью энергий активации E_2-E_1 . Чем она больше, тем энергичнее протекает при высоких температурах реакция (2). Многочисленные экспериментальные данные показывают, что энергия активации реакции свободного радикала с молекулой, сопровождающаяся отрывом атома водорода, не превышает 15 ккал/моль [59]. Следовательно, $E_2 < 15 \text{ ккал}$ и $E_2-E_1 < 15 \text{ ккал/моль}$ при любой величине E_1 . Если при 85° $\omega_2/\omega_1 \leq 10^{-2}$, то при 135° $E_2-E_1 = 15 \text{ ккал/моль}$, т. е. $E_1 = 0$.

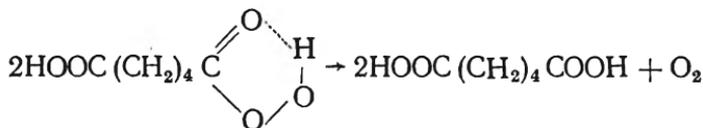
$$\left[\frac{\omega_2}{\omega_1} \right]_{135} = \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} \right]_{85} e^{-\frac{15000}{R} \left(\frac{1}{358} - \frac{1}{403} \right)} < 10^{-1}$$

Проведенное рассмотрение показывает, что и при высокой температуре образование кислоты из ацильного радикала при самых благоприятных для этого процесса условиях ($E_1=0$) не является преобладающей реакцией. Это указывает на то, что превращение адипинового полуальдегида в кислоту происходит преимущественно без образования ацильных радикалов.

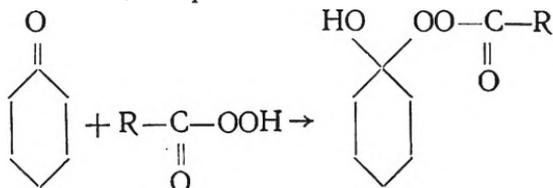
Существенную помощь в расшифровке механизма распада гемперадипиновой кислоты в среде окисляющегося циклогексана оказывает работа [61] по изучению кинетики распада перлауриновой кислоты. Оказывается, что распад этой кислоты протекает по первому порядку, главными продуктами являются лауриновая кислота и кислород. Было установлено, что распад протекает не по свободно-радикальному, а по молекулярному или ионному механизмам. Характерной особенностью реакции является то, что ее скорость зависит от полярности растворителя. Несмотря на меньшую энергию активации (16—24 ккал/моль в зависимости от растворителя), величина константы скорости распада перлауриновой кислоты при температурах 50—75° много ниже, чем у перекисей ацилов в том же температурном интервале [60]. Из этого можно сделать вывод, что стабильность перкислот в реакции термического распада выше, чем у перекисей ацилов. Многие особенности термического распада перкислот объясняются их способностью к образованию внутримолекулярной водородной связи



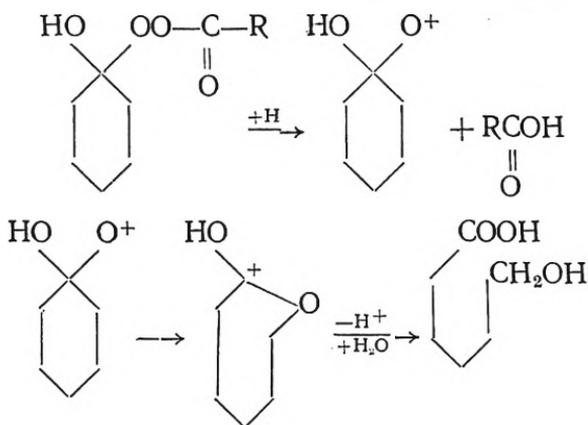
Хотя кинетика распада перкислот изучена подробно только на примере перлауриновой кислоты [61], несомненно, что выводы, полученные при этом, имеют общее значение, так как образование внутримолекулярных водородных связей, играющих важную роль в реакции распада, присуще всем без исключения изученным перкислотам [62—64]. На этом основании можно считать, что распад гемперадипиновой кислоты протекает в основном по такому же механизму с образованием адипиновой кислоты и молекулярного кислорода:



Другой возможный путь, по которому гемперадипиновая кислота может превращаться в адипиновую, заключается в реакции ее с циклогексаноном и адипиновым моноальдегидом. Взаимодействие перкислот с кетонами изучено довольно хорошо. Эта реакция служит для препаративного получения сложных эфиров и лактонов [27]. На первой стадии идет образование оксиалкилацилперекиси

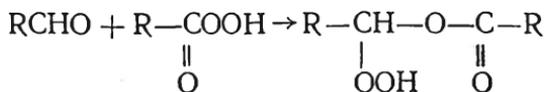


Образовавшаяся перекись распадается по ионному механизму

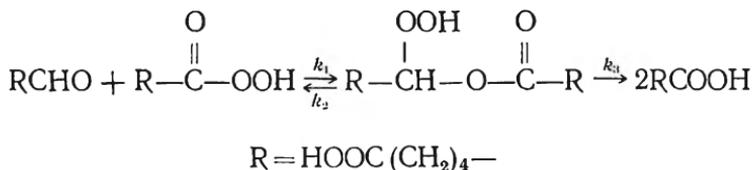


Этот процесс наряду с ионным распадом 1,1-оксициклогексилгидроперекиси (см. § 4) служит источником образования при окислении циклогексана некоторого количества ϵ -оксикапроновой кислоты. Так как эта кислота при окислении циклогексана образуется в небольших количествах, то можно считать, что рассмотренная реакция гемперадипиновой кислоты с циклогексаноном играет подчиненную роль.

Как уже указывалось, реакция перкислот с альдегидами приводит к образованию перекиси, свойства которой лучше всего могут быть описаны следующей структурной формулой:



Эта гидроперекись чрезвычайно неустойчива и уже при комнатной температуре разлагается, образуя две молекулы кислоты или молекулу ангидрида (см. выше). Общую схему реакций адипинового моноальдегида с гемперадипиновой кислотой можно представить следующим образом:



Константы k_1 , k_2 и k_3 для подобной же реакции с участием уксусного альдегида и перуксусной кислоты известны из работы [55]. Для того чтобы решить вопрос о том, какой из путей превращения гемперадипиновой кислоты в адипиновую является главным, необходимо сопоставить скорость распада гемперадипиновой кислоты с образованием адипиновой кислоты и молекулярного кислорода и скорость взаимодействия гемперадипиновой кислоты с адипиновым моноальдегидом. Для этой цели мы можем воспользоваться кинетическими данными, полученными для перлауриновой и перуксусной кислот. Естественно, что реакционная способность гемперадипиновой кислоты должна отличаться от реакционной способности указанных перкислот, и для того чтобы прийти к правильным выводам, это необходимо учитывать.

Обозначим промежуточную перекись $\text{CH}_3-\overset{\text{OOH}}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$, образующуюся при взаимодействии перуксусной кислоты и ацетальдегида, через P. Для скорости ее образования можно написать

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] - k_2 [\text{P}] - k_3 [\text{P}].$$

Рассмотрим стационарный случай, когда $d[\text{P}]/dt = 0$. Имеем

$$[\text{P}] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]}{k_2 + k_3} \approx \frac{k_1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}],$$

так как, по данным [55], k_3 значительно меньше k_2 и ею можно пренебречь.

Скорости образования уксусной кислоты ω_1 и перлауриновой ω_2 равны

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = 2k_3[\text{P}] = \\ &= 2 \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}].\end{aligned}\quad (\text{VI},21)$$

$$\omega_2 = k_l [\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_3\text{H}].\quad (\text{VI},22)$$

Найдем соотношение скоростей для случая, когда концентрации перкислот равны

$$[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] = [\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}].$$

Поделив (VI,21) на (VI,22), получаем

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{2k_1 k_3}{k_2 k_l} [\text{CH}_3\text{CHO}].\quad (\text{VI},23)$$

Рассмотрим теперь случай, когда концентрация ацетальдегида примерно такая же, что и концентрация адипинового моноальдегида в одном из опытов по окислению циклогексана. Для этого оценим максимальную концентрацию адипинового моноальдегида при окислении циклогексана в стеклянном сосуде при 155° через 2,5 ч после начала реакции. Как следует из вышеизложенного (см. § 5 этой главы), скорость образования адипинового моноальдегида практически равна скорости окисления циклогексана и в рассматриваемом случае составляет 0,506 моль/л · ч [6], или $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л · сек. Так как максимальная концентрация адипинового моноальдегида невелика, то можно положить, что скорость его расходования равна скорости образования. Скорость же расходования моноальдегида складывается из скоростей его окисления, реакции с гемперадипиновой кислотой и некоторых других процессов. Если считать, что расходование альдегида происходит только в результате окисления, то этим при расчетах мы завязим его стационарную концентрацию. Скорость накопления альдегида может быть выражена уравнением

$$\omega_n = (k [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] - k_a [\text{RCHO}]) n,$$

где n — концентрация активных центров, k — константа скорости взаимодействия активного центра с молекулой циклогексана, k_a — константа скорости реакции активного центра с

молекулой адипинового моноальдегида. По условию $\omega_n = 0$ и, следовательно,

$$[\text{RCHO}] = \frac{k}{k_a} [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}].$$

Полагая $k_a = 1,4 \cdot 10^6 e^{-\frac{4200}{RT}}$ [65] и $k = 6,6 \cdot 10^6 e^{-\frac{8000}{RT}}$ (см. гл. VIII), получаем

$$[\text{RCHO}] = 0,094 [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}].$$

Максимальная концентрация циклогексанона равна около 0,5 моль/л и, следовательно, $[\text{RCHO}]_{\text{макс}} = 0,05$ моль/л, что находится в хорошем согласии с оценкой суммы концентраций промежуточных продуктов окисления циклогексанона (см. § 5 этой главы).

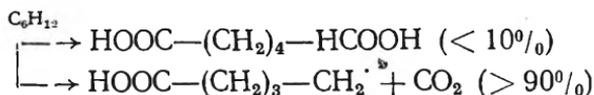
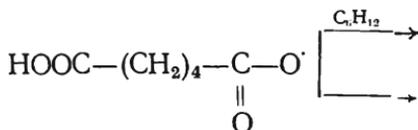
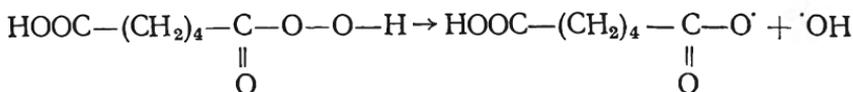
Вернемся к рассмотрению формулы (VI, 23). По данным [55], $\frac{k_1}{k_2} = 0,6 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{5500}{RT}\right)$ л·моль⁻¹, $k_3 = 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{17\,000}{RT}\right)$ сек⁻¹. Константа k_1 может быть на основании данных [61] принята равной $10^8 \cdot \exp\left(-\frac{20\,000}{RT}\right)$ сек⁻¹. Подставив значения констант и концентрации альдегида (0,05 моль/л) в уравнение (VI, 23), находим

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = 10^{5,8} \approx 10^6.$$

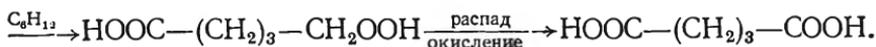
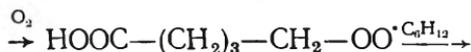
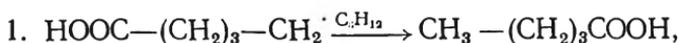
Таким образом, при 155° скорость окисления ацетальдегида, взятого при концентрации 0,05 моль/л, перуксусной кислотой приблизительно в миллион раз выше, чем скорость распада перлауриновой (концентрации этих кислот равны). Естественно, что такое различие скоростей нельзя объяснить только различием в молекулярных весах. Отсюда следует, что в принятых нами условиях для любых перкислот скорость окисления ими альдегидов будет выше, чем скорость распада их с образованием соответствующей кислоты и молекулярного кислорода. Следовательно, при окислении циклогексана главный путь, по которому гемперадипиновая кислота превращается в адипиновую, состоит в реакции его с адипиновым моноальдегидом, который при этом окисляется с образованием также адипиновой кислоты.

Проведем сопоставление рассмотренных нами путей превращения адипинового моноальдегида в адипиновую кислоту и оценим значение каждого из них.

Свободно-радикальный распад гемперадипиновой кислоты происходит по следующей схеме:



Образовавшийся в результате распада свободного ацильного радикала радикал валериановой кислоты со свободной валентностью на крайнем атоме углерода может реагировать по двум направлениям:



Первая реакция приводит к образованию валериановой кислоты, вторая — глутаровой. И той и другой в продуктах окисления циклогексана содержится не больше нескольких процентов. При окислении чистого циклогексанона валериановая и глутаровая кислоты образуются также по этому механизму. Содержание первой из них при некатализируемом окислении составляет 1—2%, при катализируемом солями марганца — 3—5%. Глутаровая кислота образуется еще в меньших количествах [33].

Если учесть, что ацильный радикал реагирует с образованием адипиновой кислоты не больше чем на 10%, то ясно, что количество этой кислоты, образовавшейся за счет распада гемперадипиновой кислоты, лежит в пределах нескольких десятых долей процента от ее общего выхода. Распад гемперадипиновой кислоты с образованием молекулярного кислорода, как было показано выше, протекает также в ограниченных

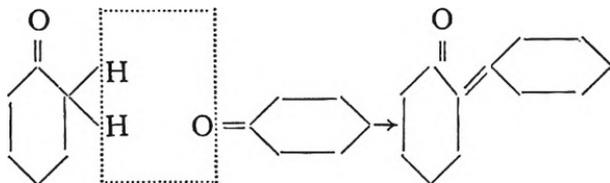
масштабах. Оценить его скорость трудно, так как он не приводит к образованию специфических продуктов. По-видимому, этим путем получается не более одного процента адипиновой кислоты.

В больших количествах образуется адипиновая кислота при реакции гемперадипиновой кислоты с циклогексаноном. Как мы уже видели, по этой реакции образуется также эквивалентное количество ϵ -оксикапроновой кислоты. К сожалению, нет точных данных о выходе ее. При окислении циклогексана этой кислоты образуется 25—35% [33]. Некоторое представление о содержании ϵ -оксикапроновой кислоты в продуктах окисления циклогексана можно получить, подведя баланс этих продуктов. Так, при окислении в стальном реакторе при 120—145° [2, 61, 67] на долю ϵ -гидроксикапроновой, монокарбоновых кислот, адипинового моноальдегида и нелетучих с паром нейтральных соединений приходится 10—20%. Количество монокарбоновых кислот (валериановая, капроновая и др.) составляет 3—5%, содержание адипинового полуальдегида, по-видимому, равно 1—2%. Таким образом выход ϵ -гидроксикапроновой кислоты можно оценить в 6—15%. Необходимо, однако, учесть, что часть ϵ -гидроксикапроновой кислоты может образовываться также и при кислотном распаде 1,1-оксициклогексилгидроперекиси (см. § 4). Поэтому можно считать, что в зависимости от условий за счет реакции с циклогексаноном из гемперадипиновой кислоты образуется менее 6—15% адипиновой кислоты.

Основная часть гемперадипиновой кислоты реагирует с адипиновым моноальдегидом, образуя адипиновую кислоту. При окислении циклогексана этот путь образования адипиновой кислоты является главным, первые три — второстепенными. Все вместе они обеспечивают образование почти всей адипиновой кислоты. Правильность этого утверждения лежит, разумеется, в пределах точности экспериментов с меченым циклогексаноном, которая приблизительно составляет $\pm 5\%$. Поэтому более правильным будет утверждение, что за счет окисления циклогексана по механизмам, которые были рассмотрены выше, образуется не менее 90% адипиновой кислоты.

С другой стороны, как показывают опыты с меченым циклогексаноном, выход адипиновой кислоты при его окислении в среде циклогексана при 155° в стеклянной аппаратуре составляет в среднем 74%. Остальное количество циклогексана расходуется на побочные процессы, которые были рассмотрены выше. К ним следует добавить образования еще одного продукта — циклогексиденциклогексана-2 [66, 68], кото-

рый получается в результате кротоновой конденсации циклогексанона



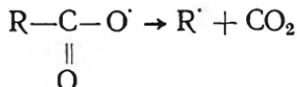
§ 7. Реакции кислот

Кислоты, образующиеся в процессе окисления циклогексана, претерпевают два типа изменений — окислительное декарбоксилирование и этерификацию.

В реакцию окислительного декарбоксилирования вступают все без исключения карбоновые кислоты. Как было показано, несмотря на высокую прочность ОН-связи в кислотах (102 ккал/моль [69]), они легко вступают в реакцию с перекисным свободным радикалом [70, 71]



Образовавшийся ацильный радикал чрезвычайно непрочен и легко распадается с отщеплением молекулы CO_2 ,



Реакционная способность ОН-связи в реакции с перекисным радикалом при температурах жидкофазного окисления приблизительно в 30 раз превышает реакционную способность вторичных С—Н-связей кислот [71]. Поэтому при незначительном молекулярном весе кислот, образующихся при окислении циклогексана, реакция (VI, 24) является единственной, с которой приходится считаться, рассматривая возможные окислительные превращения кислот.

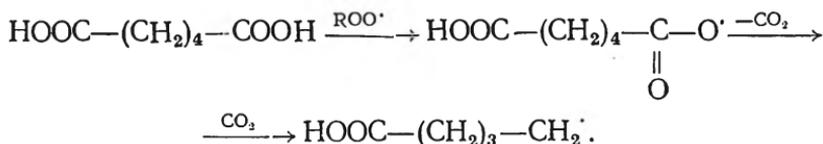
Реакция (VI, 24) обладает еще одной интересной особенностью: в нее вступают только мономерные молекулы кислот.

Димеры, имеющие строение $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \dots \text{HO} \\ \searrow \text{OH} \dots \text{O} \end{array} = \text{C}-\text{R}$, в виде

которых кислота существует в растворах при высоких концентрациях, в эту реакцию не вступают. Поэтому с развитием

реакции окисления углеводорода, по мере того как увеличивается кислотность среды, все меньшая доля образующихся кислот претерпевает реакцию окислительного декарбоксилирования [71].

Адипиновая кислота, вступая в реакцию окислительного декарбоксилирования, образует свободный радикал валериановой кислоты

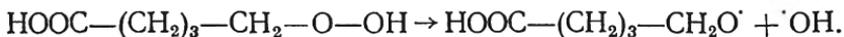


Как мы уже видели, одна из возможных реакций этого радикала состоит в отрыве атома водорода от окружающих молекул и образовании валериановой кислоты. Вторая, состоящая во взаимодействии этого радикала с кислородом и образовании в конечном итоге глутаровой кислоты, реализуется, по-видимому, в меньшей степени. Тем не менее эта реакция представляет определенный интерес для понимания путей образования муравьиной кислоты, в связи с чем мы рассмотрим ее подробнее.

В результате ряда реакций валерианового радикала по второму пути образуется первичная гидроперекись кислоты



Как все первичные гидроперекиси, она непрочна и распадается по двум путям. Первый путь состоит в отщеплении молекулы воды и образовании глутарового моноальдегида, который по уже известному нам на примере адипинового моноальдегида механизму окисляется с образованием глутаровой кислоты. Второй путь состоит в гомолитическом разрыве связи O—O и образовании двух свободных радикалов

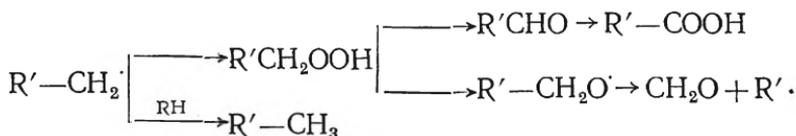
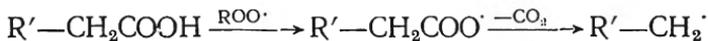


Свободный гидроксил реагирует с окружающими молекулами, образуя воду и возрождая свободный радикал. Реакции второго радикала представляют бóльший интерес. Этот свободный радикал склонен к распаду с образованием молекулы формальдегида [72].



Как показывают работы по изучению распада радикала $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}^\cdot$, при умеренно высоких температурах (200—250°) формальдегид является главным продуктом реакции [73, 74].

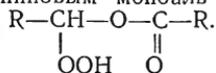
Образовавшийся в реакции (VI, 25) свободный радикал масляной кислоты реагирует теми же путями, что и валериановый радикал. Подобным же превращениям подвергаются монокарбоновые кислоты, образующиеся при окислении циклогексана. При этом должны образовываться низшие кислоты, формальдегид и низшие углеводороды с прямой цепью.



и т. д.

Таким образом, в результате этих реакций в продуктах окисления циклогексана должен содержаться весь набор как ди-, так и монокарбоновых кислот. При этом в каждом из этих рядов наибольшее содержание должно приходиться на долю высших гомологов и уменьшаться с падением молекулярного веса. Именно такого рода картина наблюдается на опыте, за исключением содержания муравьиной кислоты, молярная концентрация которой приблизительно равна суммарной концентрации валериановой и капроновой кислот. Это понятно, если учесть, что в условиях жидкофазного окисления формальдегид, который образуется в значительных количествах в соответствии с приведенными выше схемами, должен легко окисляться до муравьиной кислоты*.

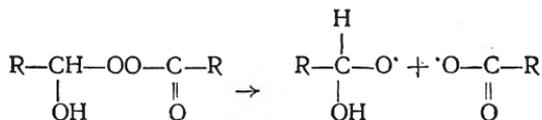
* Укажем еще на один возможный путь образования муравьиной кислоты. Как говорилось выше, строение гидроперекиси, образующейся при взаимодействии гемперадипиновой кислоты с адипиновым моноальдегидом, соответствует, по-видимому, структуре



Не исключено, однако, что при таком взаимодействии частично образуется перекись, имеющая следующее строение:



Такое соединение, будучи непрочным, легко распадается с образованием двух свободных радикалов



Помимо реакции декарбосилирования, кислоты вступают в реакцию этерификации. При окислении циклогексана образуются три спиртовых продукта: циклогексанол, 1,2-циклогександиол и ϵ -оксикапроновая кислота. Поскольку подавляющее количество из них составляет циклогексанол, эфиробразованием с участием двух остальных компонентов можно пренебречь.

В среде окисляющегося циклогексана до тех пор, пока не появилась водно-кислотная фаза, все карбоновые кислоты находятся в одинаковых условиях. С появлением водно-кислотного слоя происходит распределение кислот между фазами. С этого момента можно говорить об одинаковых условиях применительно к каждой фазе в отдельности. Количество кислоты, вступившей в реакцию этерификации с циклогексанолом, определяется только ее концентрацией и константой скорости, если реакция протекает в области концентраций, далеких от равновесных.

Рассмотрим, как будут вести себя в этих условиях монокарбоновые кислоты. На рис. 72 приведены относительные значения констант скорости реакции этерификации с метиловым спиртом и циклогексанолом [75, 76]. Мы видим, что величина констант мало меняется начиная с константы для масляной кислоты. Она заметно выше у пропионовой и уксусной, а у муравьиной кислоты примерно в 30 раз превышает среднее значение констант для высших гомологов. Учитывая такое

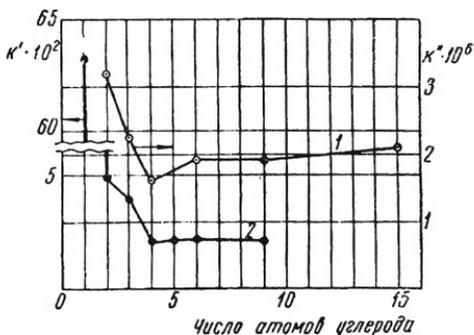
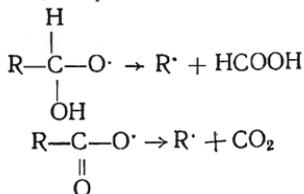


Рис. 72. Зависимость константы скорости этерификации карбоновых кислот от их молекулярного веса [75, 76]:

1—циклогексанол (100°; без катализатора); 2—метиловый спирт (20°, 0,005 н. HCl).

Оба этих радикала нестабильны, первый разлагается с отщеплением молекулы муравьиной кислоты, второй — CO₂



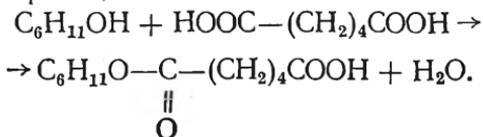
соотношение констант, а также то, что при окислении циклогексана муравьиная кислота образуется в значительных количествах (равных приблизительно количеству валериановой и капроновой кислот), следует ожидать, что среди сложных эфиров монокарбоновых кислот будет преобладать циклогексилформиат. Именно такая картина наблюдается на опыте. В результате окисления циклогексана при 153° в присутствии нафтената кобальта (глубина превращения 11 %) среди сложных эфиров циклогексанола и монокарбоновых кислот на долю циклогексилформиата приходится 73 мол. % [77]. Подобный же результат получен в работе [61], в которой было показано, что из нейтральных продуктов окисления циклогексана путем омыления их щелочью удается выделить только муравьиную кислоту.

Сложные эфиры циклогексанола и адипиновой кислоты составляют основную часть всех эфирных продуктов окисления циклогексана. В преобладающих количествах образуется кислый циклогексиладипат. Дициклогексиладипата образуется меньше; например, при окислении в стальном реакторе при 135° через 7,5 ч в продуктах содержится 6,8 моля дициклогексиладипата и 15,4 моля моноциклогексиладипата. Такое относительное содержание эфиров, в случае если концентрации реагентов далеки от равновесных, показывает, что дициклогексиладипат образуется в результате дальнейшей этерификации моноциклогексиладипата.

Кинетика и механизм этерификации дикарбоновых кислот изучены недостаточно. В частности, в данных о последовательности образования кислых и средних эфиров существуют некоторые противоречия. Так, в работе по этерификации глутаровой кислоты [78] авторы приходят к неожиданному выводу, что вначале образуется диметилглутарат, который в дальнейшем с избытком кислоты дает кислый эфир.

В случае реакции окисления циклогексана этот вопрос вряд ли может иметь двойственное толкование, так как в работе [3] с применением метода меченых атомов было показано, что моноциклогексиладипат образуется в результате прямого взаимодействия адипиновой кислоты и циклогексанола.

Допустим, что образование моноциклогексилового эфира происходит по реакции



Если ввести в окисляющийся циклогексан меченый циклогексанон, который, окисляясь, даст меченую адипиновую кислоту, то можно, зная ее удельную активность по ходу реакции, рассчитать удельную активность образующегося моноциклогексилдипата. Было получено совпадение рассчитанной величины с наблюдаемой на опыте, что указывает на прямое взаимодействие кислоты и спирта.

Помимо рассмотренных соединений, среди сложных эфиров в продуктах окисления циклогексана возможно также присутствие ϵ -капролактона. К сожалению, данные о его содержании полностью отсутствуют и об этом можно судить лишь на основании косвенных соображений. Естественно, что количество ϵ -капролактона не может превышать количество ϵ -оксикапроновой кислоты; последнее, по нашим данным, не превышает 6—15%.

Этими данными в основном и исчерпываются сведения о превращениях промежуточных продуктов окисления циклогексана. Все рассмотренные в настоящей главе процессы могут быть для наглядности представлены в виде общей схемы промежуточных реакций, которая нами приводится в заключение этого раздела. На схеме жирными стрелками показаны главные реакции промежуточных соединений.

Необходимо отметить, что количественные характеристики на этой схеме имеют лишь ориентировочный характер, а вся схема, строго говоря, применима к процессу некатализируемого окисления. Катализируемое окисление, однако, имеет много общих закономерностей с некатализируемым, и, по-видимому, самые главные различия между этими процессами целиком сосредоточены на стадии образования и распада гидроперекиси циклогексила. Это вносит ряд своеобразных особенностей в механизм образования циклогексанола и циклогексанона, но качественно не влияет на протекание остальных промежуточных реакций.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VI

1. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М. Современные представления о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе. «Усп. хим.», 26, 416, 1957.

2. Березин И. В. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана и *n*-гептана кислородом воздуха под давлением. Канд. дис. МГУ, 1953.

3. Березин И. В., Вартамян Л. С., Дзантиев Б. Г., Казанская Н. Ф., Эмануэль Н. М. Изучение последовательности превращений главных промежуточных продуктов жидкофазного окисления циклогексана методом меченых атомов. «Ж. физ. хим.», 31, 340, 1957.

4. Березин И. В., Дзантиев Б. Г., Казанская Н. Ф., Синочкина Л. Н., Эмануэль Н. М. Промежуточные реакции гидроперокси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана в стеклянном реакторе. «Ж. физ. хим.», **31**, 554, 1957.
5. Нейман М. Б. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. «Ж. физ. хим.», **28**, 1235, 1954.
6. Казанская Н. Ф. Исследование превращений промежуточных продуктов при окислении циклогексана в жидкой фазе. Канд. дис. МГУ, 1959.
7. Березин И. В., Казанская Н. Ф. Последовательность образования продуктов при жидкофазном окислении циклогексана в стальном сосуде. ДАН СССР, **126**, 594, 1959.
8. Farkas A., Passaglia, E. The decomposition of cyclohexyl hydroperoxide and the peroxide-catalyzed polymerisation of styrene. J. Amer. Chem. Soc., **72**, 3333, 1950.
9. Bateman L., Hughes H. The thermal decomposition of cyclohexenyl hydroperoxide in hydrocarbon solvents. J. Chem. Soc., 4594, 1952.
10. Березин И. В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм жидкофазного окисления циклогексана. Статья в сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 273.
11. Денисов Е. Т. Изучение окисления циклогексана методом ингибирования по ходу реакций. «Ж. физ. хим.», **33**, 1198, 1959.
12. Kharasch M. S., Fono A., Nudenberg W. The chemistry of hydroperoxides. V. The thermal decomposition of tert-alkylperoxides. J. Organ. Chem., **16**, 105, 1951.
13. Pritzkow W., Müller K. A. Über die Zersetzung sekundärer Alkylhydroperoxide. Ber., **89**, 2321, 1956.
14. Денисов Е. Т., Харитонов В. В. Окисление циклогексанола озонируемым кислородом. ДАН СССР, **132**, 595, 1960.
15. Fleming W., Becke F. Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure, D.R.P. 725486, 23.VIII.1940. Ch. Zbl., II, 2850, 1942.
16. Becke F. Herstellung von Adipinsäure und ihren Homologen, D.R.P. 732236, 16.X.1940. Ch. Zbl., I, 2537, 1943.
17. Mannes L., Salzmann O. Herstellung von Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure und ihren Homologen, D.R.P. 747666, 21.IX.1938. Chem. Zbl., I, 1297, 1945.
18. Drossbach O., Oxidation of cyclohexanol, USA pat. 2285914. 6.XII.1940.
19. E. I. du Pont de Nemours and Co. Aliphatic dibasic acids, Brit. pat. 565636. 20.XI.1944. Chem. Abstrs, **40**, 5447⁹, 1946.
20. Rittmeister W. Esterifying cycloaliphatic alcohols with polybasic carboxylic acids, Ger. 763204, 16.II.1953. Chem. Abstrs. **49** 12534e, 1955.
21. Speer W. Dicarboxylic acids, Ger. 893948, 22.X.1953. Chem. Abstrs, **50**, 16840i, 1956.
22. Brown N., Hartig M. J., Roedel M. J., Anderson W., Schweitzer C. E. Cyclohexanone Peroxides. I. Preparation of «Cyclohexanone peroxide» by oxidation of Cyclohexanol. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1756, 1955.
23. Cooper W., Davison W. H. T. The structure of a peroxide from cyclohexanone and hydrogen peroxide. J. Chem. Soc., 1180, 1952.
24. Weiss J. Elektronenübergangprozesse im Mechanismus von Oxydations und Reduktionsreaktionen in Lösungen. Naturwissenschaften, **23**, 64, 1935.

25. Kharasch M. S., Fono A., Nudenberg W. The chemistry of hydroperoxides. III. The free-radical decomposition of hydroperoxides. *J. Organ. Chem.*, **15**, 763, 1950.

26. Hawkins E. G. E., Young D. P. Reactions of organic peroxides. Part V. Reaction of ferrous sulphate with methylcyclopentyl and methylcyclohexyl hydroperoxides. *J. Chem. Soc.*, 2804, 1950.

27. Белов В. Н., Хейфиц Л. А. Окисление карбонильных соединений перекисью водорода и надкислотами. «Усп. хим.», **25**, 969, 1956.

28. Robertson A., Waters W. A. Studies of the autoxidation of tetralin. Part I. Investigation of autoxidation products. *J. Chem. Soc.*, 1574, 1948.

29. Jenkins S. S. The autoxidation of ketones. *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2733, 1935.

30. Fuson R. C., Jackson H. L. Conjugate addition mesityl magnesium bromide to ethyl-1,2,4,6-trimethylcinnamate and to mesitalacetomesitylene, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1637, 1950.

31. Sharp D. B., Patton L. W., Whitecomb S. E. Autoxidation of ketones. I. Diisopropyl ketone. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5600, 1951.

32. Sharp D. B., Whitecomb S. E., Patton L. W., Moorhead A. D. Autoxidation of ketones. II. Di-n-propyl ketone. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1802, 1952.

33. Pritzkow W. Über die Autoxydation von Ketonen, I. Mitteil. Die Oxydation von Cyclohexanon. *Ber.*, **87**, 1668, 1954.

34. Becke F., Flemming W. Aliphatic aldehyde-carboxylic acids, *Ger.* 844293. 17.VII.1952. *Chem. Abstrs.*, **48**, 7054a, 1954.

35. Мачинская И. В., Веселовская Т. К. Получение адипиновой кислоты окислением циклогексана кислородом воздуха. «Ж. прикл. хим.», **17**, 377, 1944.

36. Flemming W. Herstellung von Carbonsäuren durch katalytische Oxydation von Ketonen. D.R.P. 698970. 20.XI.1940. *Chem. Zbl.*, **1**, 1094, 1941.

37. Prückner H. Catalytic oxidation of ketones, as in the production of adipic acid from cyclohexanone. USA pat. 2341288. 8.II.1944. *Chem. Abstrs.*, **38**, 4270, 1944.

38. E. J. du Pont de Nemours and Co. Catalytic oxidation of ketones. *Brit. Pat.* 566110. 14.XII.1944. *Chem. Abstrs.*, **40**, 5772, 1946.

39. Amend W. J. Catalytic oxidation of ketones, as for the production of adipic acid from cyclohexanone. USA pat. 2316543. 13.IV. *Chem. Abstrs.*, **37**, 5733⁶, 1943.

40. Speer W. Adipic acids. *Ger.* 767813. 12.X.1953. *Chem. Abstrs.*, **49**, 11693e, 1955.

41. Pritzkow W. Über die Autoxydation von Ketonen, II. Mitteil. Die Zersetzung von α -Hydroperoxyketonen. «*Ber.*», **88**, 572, 1955.

42. Robertson A., Waters W. A. Studies of the autoxidation of tetralin. Part II. The decomposition of tetralin hydroperoxide. *J. Chem. Soc.*, 1578, 1948.

43. Allen I., Caldin E. F. The association of carboxylic acids. *Quart. Revs London. Chem. Soc.*, **7**, 255, 1953.

44. Березин И. В., Казанская Н. Ф., Привалов В. Ф. О механизме вырожденных разветвленных при жидкофазном окислении циклогексана в стальном сосуде. *ДАН СССР*, **126**, 809, 1959.

45. Bäckström H. L. J. Der Kettenmechanismus bei der Autoxydation von Aldehyden. *Z. phys. Chem.*, **B. 25**, 99, 1934.

46. Briner E., de Chastonay Ph., Paillard H., Sper. J. Application de la spectrographie infrarouge a l'edude de l'autoxydation de l'aldehyde benzoique. *Helv. chim. acta*, **37**, 1346, 1954.

47. Briner E., de Chastonay Ph. Etude thermochimique de l'autoxydation de l'aldehyde benzoique. Rectification de l'interpretation des donnees thermochimiques; résultats de nouveaux essais. Helv. chim. acta, 37, 1904, 1954.

48. Карякин А. В., Шабля А. В. Исследование сенсбилизации фотоокисления органических соединений производными антрахинона по инфракрасным спектрам поглощения. ДАН СССР, 112, 688, 1957.

49. Schwab G. M., Strohmeyer M. Zur Kinetik der Autoxydation von Benzaldehyd—bzw. Natriumsulfit im Dunkeln. Z. phys. Chem., N. F., 7, 132, 1956.

50. Bawn C. E. H., Williamsen J. B. Oxidation of acetaldehyde in solution. Trans. Faraday Soc., 47, 721, 1951.

51. Vrbaški T., Brihta I. The kinetics of oxidation of aldehydes to acids and acid anhydrides. Archiv kemij., 26, 267, 1954.

52. Brihta I., Vrbaški T. The kinetics of oxidation of aldehydes to acids and acid anhydrides. II. Croat chem. acta, 28, 19, 1956.

53. Mc Nesby J. R., Davis T. W. The photochemical oxidation of *n*-hepaldehyde. J. Amer. Chem. Soc., 76, 2148, 1954.

54. Cooper H. R., Melville H. W. The kinetics of the autoxidation of *n*-decanal. Part I. The mechanism of reaction. J. Chem. Soc., 1984, 1951.

55. Васильев Р. Ф. Эмануэль Н. М. Кинетика окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила. «Изв. АН СССР», ОХН, 387, 1956.

56. Васильев Р. Ф., Теренин А. Н., Эмануэль Н. М. Спектроскопическое изучение промежуточного продукта и промежуточной стадии окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила. «Изв. АН СССР», ОХН, 397, 1956.

57. Hall R. H., Tuerck K. H. W. Acetic anhydride, Brit. pat. 589940, 3.VII.1947. Chem. Abstrs, 42, 587 i, 1948.

58. Фурман М. С., Бадриан А. С., Виноградская М. В., Гольяева Н. А. Каталитическое окисление циклогексана (воздухом под давлением) в полупродукты для синтеза капролактама и найлона. «Тр. ГИАП», вып. 9. Госхимиздат, М., 1959, стр. 248.

59. Steacie E. W. R. Atomic and free radical reactions. 2 ed., N. Y., Reinhold publ. corp., 1954.

60. Levy M., Szwarc M. The kinetics of decomposition of acetyl peroxide. III. The reactions of radicals produced in the decomposition. J. Amer. Chem. Soc., 76, 5981, 1954.

61. Parker W. E., Witnauer L. P., Swern D. Peroxides V. Kinetics and products of decomposition of perlauric acid. J. Amer. Chem. Soc., 80, 323, 1958.

62. Непорент Б. С., Павловская Т. Е., Эмануэль Н. М., Ярославский Н. Г. Водородная связь в гидроперекиси пропеновой кислоты и ее кинетическое проявление. ДАН СССР, 70, 1025, 1950.

63. Giguere P. A., Olmos A. W. A spectroscopic study of hydrogen bonding in performic and peracetic acids. Canad. J. Chem., 30, 821, 1952.

64. Swern D., Witnauer L. P., Eddy C. R., Parker W. E. Peroxides. III. Structure of aliphatic peracids in solution and in the solid state. An infrared, X-ray diffraction and molecular weight study. J. Amer. Chem. Soc., 77, 5537, 1955.

65. Cooper H. R., Melville H. W. The kinetics of the autoxidation of *n*-decanal. Part II: The velocity constants. J. Chem. Soc., 1994, 1951.

66. Фурман М. С., Гольдман А. М., Олевский В. М., Ручинский В. С. Каталитическое окисление циклогексана воздухом под давлением. «Химическая промышленность», № 4, 1, 1960.

67. Hamblet C. H., Mc Alevy A. Adipic acid process. USA pat 2439513. 30. IX. 1945.

68. Schueller A. P., Wolff F. A. Liquid phase oxidation of cyclohexane. USA pat. 2825742. 4. V. 1954.

69. Jaffe L., Prosen E. J., Szwarc M. Heats of combustion of some peroxides and the heats of formation of acetate, propionate and butyrate radicals. J. Chem. Phys., 27, 416, 1957.

70. Мицкевич Н. И., Сороко Т. И., Ерофеев Б. В. Сопряженное декарбоксилирование при автоокислении *изо*-пропилбензола в смеси с жирными кислотами. ДАН СССР, 115, 103, 1957.

71. Березин И. В., Рагимова А. М. К вопросу о механизме декарбоксилирования кислот в процессах жидкофазного окисления углеводородов. Роль полярных факторов в свободно-радикальных реакциях «Ж. физ. хим.», 36, 581, 1962.

72. Gray P., Williams A. Chemistry of free radicals containing oxygen. Part 3. Thermochemistry and reactivity of the higher alkoxy radicals RO. Trans. Faraday Soc., 55, 760, 1959.

73. Rebert R. E., Laidler K. J. Kinetics of the decomposition of diethyl peroxide. J. Chem. Phys., 20, 574, 1952.

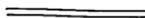
74. Wijnen M. H. J. Reactions of alkoxy radicals. II. Photolysis of ethyl propionate. J. Amer. Chem. Soc., 80, 2394, 1958.

75. Smith H. A. Kinetics of the catalyzed esterification of normal aliphatic acids in methyl alcohol. J. Amer. Chem. Soc., 61, 254, 1939.

76. Fairclough R. A., Hinshelwood C. N. The kinetics of the esterification of normal fatty acids. J. Chem. Soc., 593, 1939.

77. Goldbeck M., Johnson F. C. Process for separating adipic acid precursors. USA pat. 2703331. 6. IX. 1953.

78. Жедек М. С., Кац М. Е., Череваш Г. В. О механизме этерификации глутаровой кислоты. «Ж. общ. хим.», 23, 212, 1953.



ГЛАВА VII

КАТАЛИЗИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

§ 1. Иницирование цепей солевыми катализаторами

Явления катализа процессов окисления органических веществ добавками соединений металлов переменной валентности являются важным разделом химической кинетики. Механизм этих процессов имеет элементарные стадии, характерные для ионных и радикальных реакций. Особый теоретический интерес и практическое значение приобретает этот тип катализа для стимулирования медленных цепных разветвленных реакций (процессы с вырожденными разветвлениями).

При окислении углеводов в качестве катализаторов обычно применяются кобальтовые, марганцевые, железные, медные, хромовые, свинцовые, никелевые соли органических кислот. Солевые катализаторы не только широко применяются в лабораторных экспериментах, но и используются при осуществлении различных технологических процессов. Так, например, перманганат калия служит катализатором окисления парафина кислородом воздуха в производстве жирных кислот, ацетаты кобальта и марганца используются при превращении ацетальдегида в уксусную кислоту и уксусный ангидрид, стеарат кобальта — при окислении циклогексана. Катализаторы дают возможность проводить реакцию при более низкой температуре, т. е. в более мягких условиях, и таким образом уменьшают развитие процессов глубокого окисления. По катализированному окислению циклогексана опубликовано значительное количество работ, содержащих существенный материал [1—8]. На примере окисления циклогексана установлено, что катализаторы обладают тремя функциями: иници-

рующей, ингибирующей и регулирующей состав продуктов реакции.

Воздействие катализатора обычно приводит к ускорению реакции окисления. На рис. 73 показано изменение скорости поглощения кислорода окисляющимся циклогексаном в присутствии различных концентраций стеарата кобальта. Если без катализатора поглощение кислорода начинается после часового периода индукции, то стеарат кобальта, введенный в небольшом количестве, резко сокращает этот период [1]. Продолжительность периода индукции тем меньше, чем больше

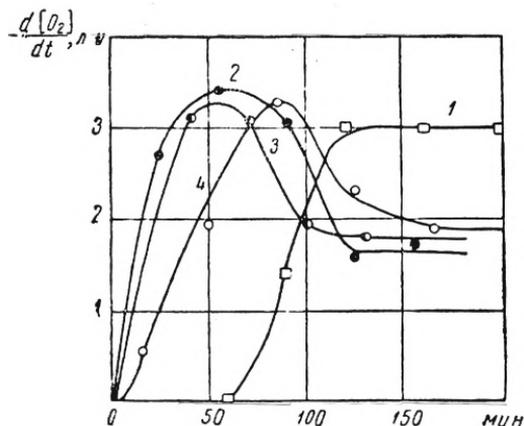


Рис. 73. Изменение скорости поглощения кислорода во времени в $л/ч/200$ мл C_6H_{12} без катализатора (1) и с разными концентрациями стеарата кобальта: 0,06 мол. % (2), 0,006 (3) и 0,00023 (4) при 130° и давлении 30 ат

введено катализатора — стеарата кобальта: при концентрации катализатора 0,026 ммоль/л этот период составляет 30 мин, при 0,65 ммоль/л — 13 мин, при 3,35 ммоль/л — 5 мин и при 6,70 ммоль/л — 3 мин [1]. Соли (нафтенаты) различных металлов, введенные в одной и той же концентрации ($5,5 \cdot 10^{-3}$ мл), по-разному сокращают период индукции окисления циклогексана [5] (табл. 14). Период индукции определялся как отрезок времени от начала реакции до момента установления постоянной скорости поглощения кислорода.

Ускоряющее действие катализаторов на реакцию окисления обусловлено тем, что они создают более высокую скорость образования свободных радикалов. Это доказывают опыты по определению скорости образования свободных радикалов путем введения ингибитора — α -нафтола — в циклогексан, окисляющийся без катализатора и с катализатором. Скорость зарождения цепей в начальный период окисления циклогексана с 0,06 мол. % стеарата кобальта при 130° составляет

Влияние катиона катализатора ($5,5 \cdot 10^{-3}$ мол. %) на период индукции окисления циклогексана при 150° и 8 ат

Катион катализатора	Период индукции, мин
Co^{+2} , Cr^{+3}	20—30
Mn^{+2}	33
Fe^{+3} , Al^{+3}	50—55
Pb^{+2}	60
Без катализатора, Hg^{+2} , U^{+4} , Zn^{+2} , Ni^{+2} .	60—70
Cu^{+2}	124

$4,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек [4]. Без катализатора при 140° она равна $0,46 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек [9], т. е. в 10 раз меньше. Конкретный механизм инициирования цепей катализатором довольно сложен и будет обсужден ниже. Упрощая рассмотрение этого вопроса, можно в первом приближении допустить, что катализатор создает высокую постоянную скорость зарождения цепей. При таком предположении кинетическая кривая накопления промежуточного продукта должна описываться формулой (I, 6), выведенной в гл. I для кинетики накопления промежуточного продукта, образующегося и расходуемого цепным путем при квадратичном обрыве цепей. На рис. 74 теоретические кривые $\pi=f(\tau)$, построенные для различных скоростей зарождения цепей ω_0 , сопоставлены с опытными данными по накоплению циклогексанона — промежуточного продукта в катализированном окислении циклогексана с разными концентрациями стеарата кобальта [4]. Налицо хорошее качественное соответствие между опытом и расчетом и симбатность в изменении концентрации катализатора на опыте и ω_0 в расчете, описывающем данный опыт.

Свободные радикалы, образующиеся под влиянием кобальтового катализатора, оказывают существенное влияние на процесс в течение всего хода реакции окисления. На это указывают результаты опытов по удалению катализатора из зоны реакции [1]. Опыты проводились следующим образом. Циклогексан в присутствии стеарата кобальта окислялся при 130° и 30 ат воздухом в течение некоторого времени. Затем реактор быстро охлаждался, при этом катализатор полностью выпадал в осадок в виде адипата кобальта и удалялся из реактора,

после чего окисление продолжалось, но уже без катализатора. На рис. 75 кинетические кривые накопления циклогексанона в таких опытах сопоставлены с теоретическими кривыми накопления промежуточного продукта при мощном начальном иницировании цепей (построены по формулам I, 6; I, 7). Хорошее качественное соответствие между расчетом и опытом указывает на

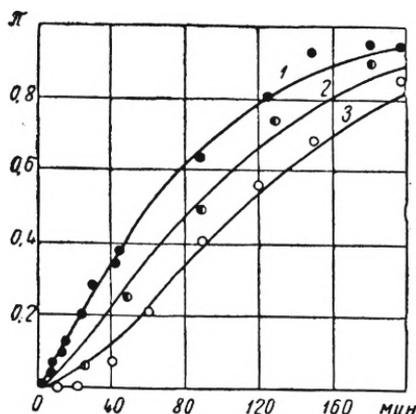


Рис. 74. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта при различных ω_0 , построенные по формуле (I, 6) для: $\omega_0=0,4$ (1); $\omega_0=0,1$ (2); $\omega_0=0,01$ (3), и экспериментальные данные по накоплению циклогексанона при окислении циклогексана (130° , 30 ат) со стеаратом кобальта: 1—с 0,06 мол. %; 2—с 0,006 мол. %; 3—с 0,00023 мол. %

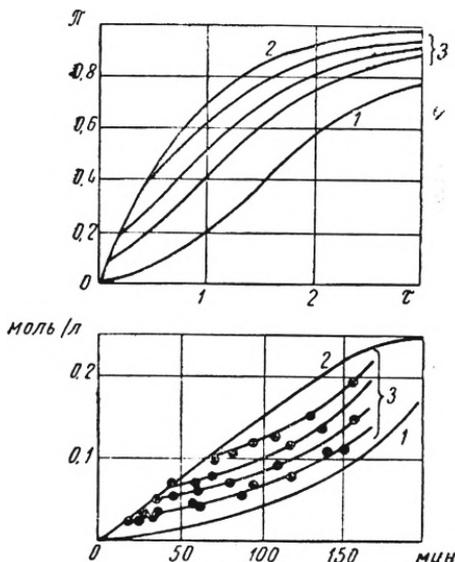


Рис. 75. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта в реакции окисления: 1—без катализатора; 2—с катализатором; 3—при удалении катализатора из зоны реакции. Вверху — теоретические кривые, построенные по формулам (I, 6—1,7) при $\omega_0=1$. Внизу — кинетика накопления циклогексанона при окислении циклогексана при 130° с 0,06 мол. % стеарата Co.

участие катализатора в иницировании цепей в уже развившейся реакции: удаление катализатора после начала опыта и расчет в предположении прекращения иницирования цепей ведут к одному результату — замедлению накопления промежуточного продукта.

В развившейся реакции катализированного окисления циклогексана введенный катализатор — стеарат кобальта — ча-

стично выпадает в осадок в виде адипата кобальта вследствие образования адипиновой кислоты. В связи с этим важно установить, принимает ли участие в инициировании цепей выпавший в осадок катализатор.

С этой целью были поставлены следующие опыты. В циклогексан в качестве катализатора вводился осадок адипата кобальта и изучалась кинетика накопления продуктов реакции [1]. Оказалось, что окисление циклогексана с адипатом

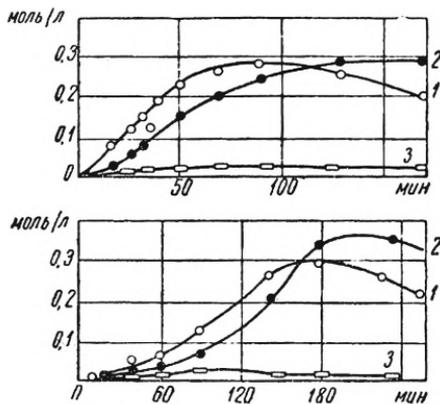


Рис. 76. Кинетические кривые накопления спирта (1), кетона (2) и гидроперекиси (3) в реакции окисления циклогексана с 0,06 мол. % стеарата кобальта (вверху) и с 0,55 мол. % адипата кобальта (внизу)

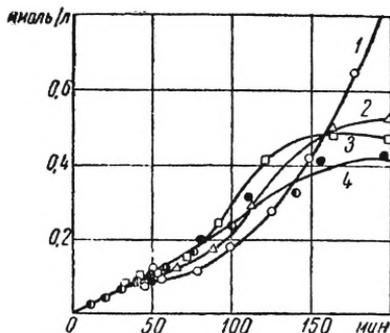


Рис. 77. Кинетические кривые накопления циклогексанона в опытах по окислению циклогексана (130°, 30 ат) с удалением части кобальтового катализатора на 30-й минуте реакции: 1 — полное удаление; 2 — удалено 96% катализатора; 3 — удалено 85%; 4 — удалено 50% и без удаления катализатора

кобальта протекает автокаталитически, как и некатализируемое окисление (рис. 76). Это говорит о том, что осадок адипата кобальта практически не принимает участия в инициировании цепей. Такой же вывод был сделан из опытов с неполным удалением катализатора из зоны реакции на 30-й минуте реакции при 130° [1]. На этой стадии развития реакции в осадок выпадает примерно 80% катализатора при его общей концентрации 0,06 мол. %. Если этот осадок иницирует цепи гораздо слабее, чем растворенный катализатор (20%), то удаление из зоны реакции осевшего катализатора (80%) не должно вызывать излома на кинетической кривой накопления кетона — главного промежуточного продукта окисления циклогексана. Именно такой результат был получен при удалении из зоны реакции различных количеств катализатора (рис. 77):

удаление 50 и 85% катализатора не вызывает излома на кинетике накопления кетона. Излом наблюдается лишь при удалении 96% и полном удалении катализатора. Следовательно, гетерогенное инициирование цепей осадком соли металла переменной валентности неизмеримо слабее, нежели гомогенное растворенным в углеводороде катализатором.

Инициирование цепей солями металлов переменной валентности связано с их способностью изменять свою валент-

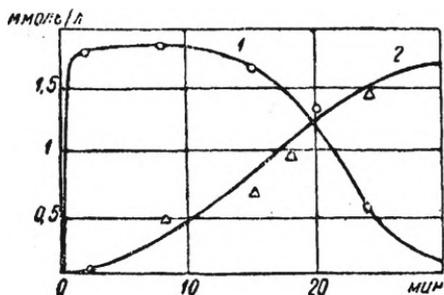


Рис. 78. Кинетические кривые накопления Co^{+3} (1) и гидроперокси (2) в реакции катализированного окисления циклогексана (124° , 3 ммоль/л стеарата кобальта)

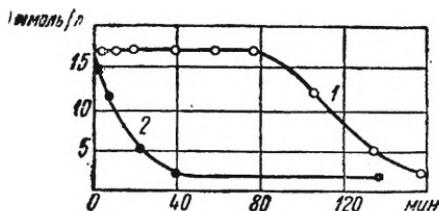


Рис. 79. Изменение валентного состояния железа в реакции окисления циклогексана:
1—при 110° с 0,018 мол. % St_3Fe ; 2—при 130° с 0,017 мол. % St_3Fe

ность, принимая или отдавая один электрон. При изучении катализированного стеаратом кобальта окисления циклогексана было установлено, что в ходе реакции кобальт из двухвалентного состояния частично или полностью переходит в трехвалентное, а через некоторое время трехвалентный кобальт восстанавливается обратно в двухвалентный (рис. 78). Образование трехвалентного кобальта может быть установлено по изменению спектра раствора катализатора в циклогексане (появляется максимум поглощения при $600 \text{ м}\mu$ и сильное поглощение в ультрафиолетовой области). Для этих же целей может служить йодометрический анализ, при помощи которого определяется сумма $[\text{ROOH}] + [\text{Co}^{+3}]$, причем в параллельной пробе кобальт осаждается в циклогексане в виде ацетата и определяется содержание гидроперокси [4]. Количество трехвалентного кобальта определяется по разности. Аналогичное изменение валентности катализатора наблюдается при окислении циклогексана со стеаратом двухвалентного марганца [4]. В начале реакции марганец быстро переходит из

двухвалентного в трехвалентное состояние, затем накопление трехвалентного марганца замедляется, в дальнейшем его концентрация, пройдя через максимум, уменьшается, и весь катализатор снова становится двухвалентным.

При окислении циклогексана со стеаратом трехвалентного железа катализатор сначала в течение некоторого времени находится в трехвалентном состоянии, затем восстанавливается до двухвалентного (рис. 79).

Окисление двухвалентного кобальта в трехвалентный происходит по реакции с гидроперекисью. Если при комнатной температуре к раствору стеарата двухвалентного кобальта в циклогексане добавить раствор гидроперекиси циклогексила в циклогексане, то сразу же появляется зеленая окраска, характерная для трехвалентного иона кобальта. Реакция между гидроперекисью и двухвалентным кобальтом должна сопровождаться образованием свободных радикалов. В пользу этого свидетельствует ряд фактов, в частности работа по окислению тетралина с ацетатом кобальта [10].

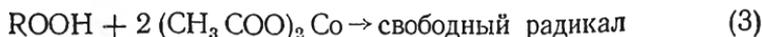
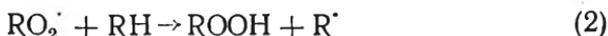
Вудворд и Месробиан изучали окисление тетралина в растворе уксусной кислоты с ацетатом кобальта [10]. Они установили, что максимальная концентрация гидроперекиси в этой реакции

$$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} \sim \left(\frac{[\text{RH}]}{[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}]} \right)^2,$$

а максимальная скорость поглощения кислорода $w_{\text{макс}} \sim [\text{RH}]^2$ и не зависит от концентрации катализатора. Опыты по распаду гидроперекиси в атмосфере азота показали, что

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_3 [\text{ROOH}] [(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}]^2,$$

$k_3 = 40 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$ при 81° . Эти факты хорошо согласуются со схемой реакции, предложенной авторами:



Согласно этой схеме

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2^\cdot] - k_3 [\text{ROOH}] [\text{Ac}_2\text{Co}]^2$$

$$[\text{RO}_2\cdot] = \left(\frac{k_3}{k_6} [\text{ROOH}] [\text{Ac}_2\text{Co}]^2 \right)^{\frac{1}{2}};$$

$$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2}{k_3 k_6 [\text{Ac}_2\text{Co}]^2}$$

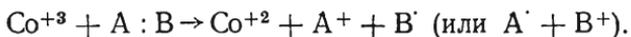
$$-\left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right)_{\text{макс}} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2\cdot] = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2}{k_6}.$$

Зависимости, полученные из схемы, согласуются с опытными. По температурному ходу k_3 и $-\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ были получены энергии активации $E_2=8,2$ ккал/моль и $E_3=23$ ккал/моль.

Пример окисления альдегидов убедительно говорит о том, что инициирование цепей солями металлов переменной валентности в реакциях окисления тесно связано с изменением их валентного состояния. Если в изменении валентности таких катионов, как кобальт, принимает участие молекула $A : B$, имеющая четное число электронов, то в результате реакции неизбежно образуется по крайней мере одна частица со свободной валентностью:

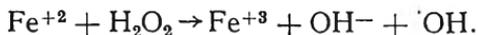


Аналогичная картина имеет место при обратном переходе кобальта из трехвалентного состояния в двухвалентное:



Классическим примером окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием катионов переменной валентности, являются реакции перекисей с ионами железа, меди, кобальта. Так как с этими реакциями тесно связан механизм катализированного окисления углеводов, то на их рассмотрении следует остановиться подробнее. Гидроперекиси — первичные молекулярные продукты окисления углеводов; они играют важную роль в некатализированном окислении, обеспечивая вырожденное разветвление цепей. Большое значение принадлежит гидроперекисям и в катализированном окислении, в котором реакция между гидроперекисью и катализатором является мощным источником образования свободных радикалов. Механизм разложения перекисей катионами переменной валентности впервые был предложен Габером и Вейсом [11] для распада перекиси водорода под дей-

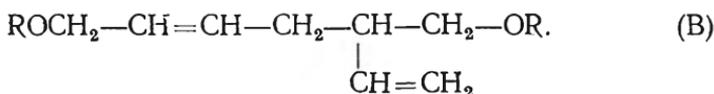
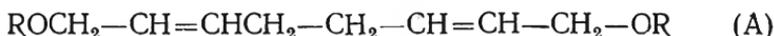
ствием ионов двухвалентного железа. Первичный элементарный акт между перекисью водорода и двухвалентным ионом железа протекает так:



Образовавшийся гидроксильный радикал вызывает цепной распад перекиси водорода, в присутствии мономера (например, метилметакрилата) гидроксильные радикалы вызывают радикальную полимеризацию [12]. Константа скорости реакции $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2 k = 1,8 \cdot 10^9 \exp(-10\,000/RT)$ л/моль·сек [12]. Распад гидроперекисей в водных растворах под действием ионов железа также протекает очень быстро и сопровождается образованием алкоксильных радикалов



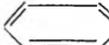
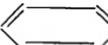
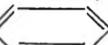
что было доказано Харашем [13]. В работе этого ученого проводился распад гидроперекисей кумола, тетралила и *трет*-бутила под действием ионов железа в присутствии бутадиена; из продуктов реакции были выделены соединения А и В, образовавшиеся в результате присоединения алкоксильного радикала к молекуле бутадиена с последующей рекомбинацией образовавшихся радикалов



В табл. 15 приведены значения элементарных констант скоростей реакций $\text{Fe}^{+2} + \text{ROOH}$ [14, 15].

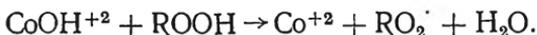
Таблица 15

Константы скорости реакции $\text{Fe}^{+2} + \text{ROOH}$
для некоторых гидроперекисей

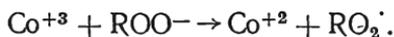
Гидроперекись	Константа скорости, л/моль·сек
 -C(CH ₃) ₂ OOH	$1,07 \cdot 10^{10} \exp(-12000/RT)$
(CH ₃) ₂ - CH -  - C(CH ₃) ₂ OOH . .	$4,0 \cdot 10^9 \exp(-10800/RT)$
(CH ₃) ₃ ≡ C -  - C(CH ₃) ₂ OOH . . .	$1,8 \cdot 10^9 \exp(-9900/RT)$

Для термического распада гидроперекиси по O—O-связи необходимо затратить примерно 30 ккал/моль. Ионы железа сильно облегчают этот распад — реакция $\text{Fe}^{+2} + \text{ROOH}$ нуждается в энергии активации 10—12 ккал/моль.

В окисляющемся углеводороде наряду с переходом катализатора в окисленную форму происходит и его восстановление, как это видно из рисунков 78 и 79. Некоторые авторы полагают, что восстановление окисленной формы катализатора происходит только в результате реакции с гидроперекисью



В водных растворах такая реакция происходит, но она гораздо медленнее реакции $\text{Co}^{+2} + \text{ROOH}$ и протекает между ионом кобальта и ионом гидроперекиси [16]



В углеводороде, где гидроперекись заведомо не диссоциирована, этот процесс если и идет, то чрезвычайно медленно. Кроме того, с помощью этой реакции нельзя объяснить восстановление катализатора в процессе реакции до низшей валентности. В пояснение сказанного можно привести следующий кинетический расчет. Обозначим восстановленную форму катализатора через M^{+2} , окисленную — через M^{+3} и найдем кинетику накопления M^{+3} в реакции окисления, предположив, что обе формы катализатора реагируют только с гидроперекисью. Пусть катализатор введен в начале реакции в состоянии низшей валентности M^{+2} , катализатор в состоянии высшей валентности M^{+3} образуется по реакции $\text{M}^{+2} + \text{ROOH}$ (константа реакции k_3), а расходуется по реакции $\text{M}^{+3} + \text{ROOH}$ (константа k_5). Скорость накопления M^{+3} равна

$$\frac{d[\text{M}^{+3}]}{dt} = (k_3 [\text{M}^{+2}] - k_5 [\text{M}^{+3}]) [\text{ROOH}]$$

или

$$\frac{dx}{dt} = (x_p - x) (k_3 + k_5) [\text{ROOH}], \quad \text{где } x = \frac{[\text{M}^{+3}]}{[\text{M}^{+2}]_0};$$

$$x_p = \frac{k_3}{k_3 + k_5}.$$

Отсюда

$$x = x_p \left(1 - e^{-\int_0^t (k_3 + k_5) [\text{ROOH}] dt} \right).$$

Независимо от конкретного вида кинетической кривой накопления гидроперекиси всегда $\int_0^t [\text{ROOH}] dt > 0$ и растет с ростом t .

Следовательно, в ходе такой реакции $x \rightarrow x_p$ и, достигнув этой кинетически-равновесной величины, остается постоянным, т. е. концентрация M^{+3} не может уменьшаться. Чтобы получить конкретный вид $x = x(t)$, допустим, что инициирование цепей в реакции окисления происходит по реакциям (3) и (5). Для простоты расчета положим

$$k_3 [M^{+2}] + k_5 [M^{+3}] \approx k_3 [M^{+2}]_0,$$

обрыв цепей квадратичный (константа k_6); расходом перекиси в начале реакции можно пренебречь. Тогда скорость образования гидроперекиси в такой реакции равна

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] \left(\frac{k_3 [M^{+2}]_0 [\text{ROOH}]}{k_6} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(k_2 — относится к реакции $\text{RO}_2 + \text{RH}$),

$$[\text{ROOH}] = A t^2; \quad A = \frac{k_2^2 k_3}{k_6} [\text{RH}]^2 [M^{+2}]_0$$

и для накопления окисленной формы катализатора получается формула

$$x = x_p (1 - e^{-\tau}); \quad \tau = \left[\frac{(k_3 + k_5) A}{3} \right]^{1/3} t. \quad (\text{VII}, 1)$$

Как видно из рис. 80, окисленная форма катализатора в такой реакции накапливается с автоускорением, а затем ее концентрация достигает постоянной величины и дальше уже не меняется.

На опыте, как видно из рисунков 78 и 79, наблюдается совсем иная картина. Быстрое восстановление окисленной формы катализатора в ходе окисления можно связать с накоплением легко окисляющихся промежуточных продуктов окисления, появляющихся вслед за гидроперекисью. Внесем в рассмотренную выше схему одно изменение — заменим реакцию $M^{+3} + \text{ROOH}$ реакцией $M^{+3} + K \rightarrow M^{+2} + \text{радикал}$ (4), где K — продукт цепного превращения гидроперекиси, образующийся со скоростью $k[\text{ROOH}]n$:

$$\frac{d[K]}{dt} = k [\text{ROOH}] \sqrt{\frac{k_3 [M^{+2}]_0 [\text{ROOH}]}{k_6}},$$

$$[K] = Vt^4; \quad V = 1/3 A^{3/2} k \sqrt{\frac{k_3 [M^{+2}]_0}{k_6}}$$

Накопление окисленной формы катализатора будет происходить со скоростью

$$\frac{d[M^{+3}]}{dt} = k_3 [M^{+2}] [ROOH] - k_4 [M^{+3}] [K]$$

или в безразмерных переменных

$$\frac{dx}{d\tau} = (1 - x) \tau^2 - a x \tau^4, \quad (\text{VII}, 2)$$

где

$$x = \frac{[M^{+3}]}{[M^{+2}]_0}; \quad \tau = (k_3 A)^{1/2} t; \quad a = k_4 B (k_3 A)^{-5/2}$$

На рис. 80 внизу показано изменение x в ходе реакции, рассчитанное по этой формуле. Как видно из рисунка, такая схе-

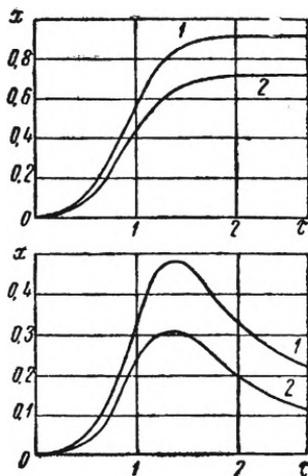


Рис. 80. Теоретические кинетические кривые накопления окисленной формы катализатора в реакции окисления.

Вверху — для случая, когда M^{+2} и M^{+3} реагируют только с гидроперекисью — формула (VII, 1): 1 — $x_p = 0,9$; 2 — $x_p = 0,7$.

Внизу — для случая, когда M^{+2} окисляется гидроперекисью, а M^{+3} восстанавливается продуктами, образующимися из гидроперекиси — формула (VII, 2): 1 — $a = 0,5$; 2 — $a = 1$

ма хорошо объясняет наблюдающийся на опыте ход кинетических кривых накопления окисленной формы катализатора.

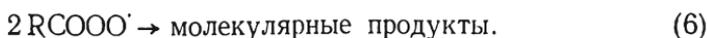
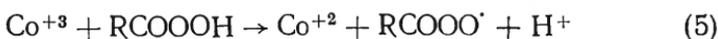
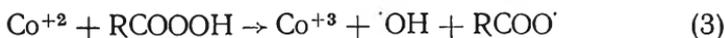
Протекание окислительно-восстановительных реакций между катализатором и продуктами окисления углеводов, такими, как спирты, кетоны, альдегиды, весьма возможно. Известно, например, что в кислых водных растворах ионы трехвалентного кобальта быстро окисляют формальдегид, ме-

тиловый и этиловый спирт [17, 18]. В растворе углеводорода аналогичные реакции, по-видимому, протекают гораздо медленнее, но при температуре окисления в 100—150° и они могут проходить достаточно быстро. Во всяком случае эти реакции как источник свободных радикалов имеют несомненные преимущества перед реакцией типа $M^{+3} + ROOH$.

Механизм зарождения цепей в катализированном окислении альдегидов подробно разобран в работах Бона [19, 20] на примере окисления бензальдегида. Полученные данные доказали образование радикалов по реакции трехвалентного кобальта с альдегидом. Бензальдегид окислялся в растворе ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре с ацетатом кобальта в качестве катализатора. Скорость окисления $w \sim [RCHO]^{3/2} [\text{катализатор}]^{1/2}$. Обнаружение сильного тормозящего действия добавок α -нафтола показало, что реакция является цепной. При квадратичном обрыве цепей скорость цепной реакции должна быть равна

$$w = \text{const} [RCHO] \sqrt{w_i},$$

где w_i — скорость образования свободных радикалов. Следовательно, в присутствии катализатора скорость инициирования цепей должна быть пропорциональной $w_i \sim [RCHO][\text{катализатор}]$. Специальные опыты с введением ингибитора позволили установить скорость инициирования цепей. Оказалось, что $w_i = k_4[RCHO][\text{катализатор}]$, $k_4 = 3 \cdot 10^9 \exp(-14800/RT)$, л/моль·сек. В независимых опытах в отсутствие кислорода была изучена кинетика взаимодействия Co^{+3} с бензальдегидом в растворе уксусной кислоты. Найденная отсюда константа скорости реакции Co^{+3} с RCHO практически совпала с константой скорости реакции инициирования цепей из опытов с ингибитором. Это совпадение окончательно доказывает механизм инициирования цепей по реакции трехвалентного кобальта с бензальдегидом. Механизм катализированного окисления бензальдегида хорошо описывается следующей схемой:



Образующаяся в результате окисления надбензойная кислота практически мгновенно окисляет двухвалентный кобальт в трехвалентный. Реакция трехвалентного кобальта с надбензойной кислотой не играет сколь-нибудь существенной роли, так как она протекает очень медленно. Лимитирующей стадией в цикле валентных превращений кобальта является реакция трехвалентного кобальта с бензальдегидом. Каждая реакция с изменением валентности катализатора сопровождается образованием свободного радикала; скорость зарождения цепей определяется, естественно, лимитирующей стадией — реакцией трехвалентного кобальта с альдегидом. При стационарном режиме реакции скорости инициирования и обрыва цепей равны:

$$k_4 [\text{Co}^{+3}] [\text{RCHO}] = k_6 [\text{RCO}'_3]^2$$

$$[\text{RCO}'_3] = \left(\frac{k_4}{k_6} [\text{Co}^{+3}] [\text{RCHO}] \right)^{1/2}$$

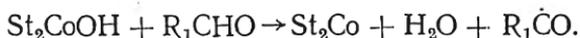
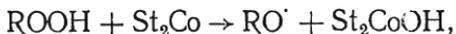
$$\omega = k_2 [\text{RCHO}] [\text{RCO}'_3] = \frac{k_2 k_i^{1/2}}{k_6^{1/2}} [\text{RCHO}]^{1/2} [\text{Co}^{+3}]^{1/2},$$

что и наблюдается на опыте.

В окисляющемся циклогексане качественными опытами установлено образование альдегидов. Интересно, что в катализированном окислении альдегиды появляются в тот момент, когда трехвалентный кобальт начинает быстро восстанавливаться в двухвалентный. Это указывает на протекание реакции



по которой Co^{+3} восстанавливается в Co^{+2} и образуется свободный радикал. Кроме альдегидов, в подобного рода реакции могут вступать спирты и кетоны. Накопление этих продуктов в ходе реакции ускоряет восстановление Co^{+3} в Co^{+2} . Таким образом, в разившейся реакции образование свободных радикалов с участием катализатора происходит по реакциям



В связи с тем что состав продуктов окисления изменяется в ходе реакции, происходит непрерывное изменение в соотношении между окисленной и восстановленной формами катализа-

* St—остаток стеариновой кислоты.

тора. В начале окисления образуется только гидроперекись, и поэтому концентрация окисленной формы катализатора растет. С появлением продуктов, обладающих восстановительным действием (альдегидов, спиртов и т. д.), окисленная форма

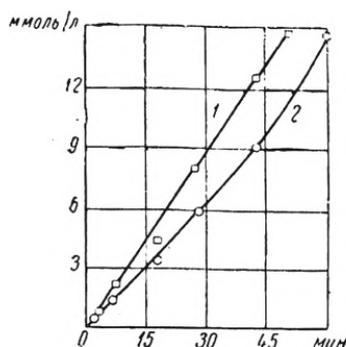
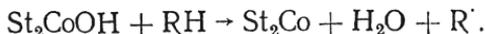


Рис. 81. Кинетические кривые образования циклогексанола (1) и циклогексанона (2) в реакции окисления циклогексана со стеаратом кобальта, содержащим 40% Co^{+3} (110° , $[\text{Co}^{+2}] + [\text{Co}^{+3}] = 0,07\%$)

катализатора быстро восстанавливается, ее концентрация уменьшается.

Инициирование цепей в начальный период окисления может осуществляться трехвалентным кобальтом. Об этом говорит тот факт, что введение в циклогексан трехвалентного кобальта сразу приводит к быстрому протеканию реакции (рис. 81). Механизм инициирования цепей с участием трехвалентного кобальта, по-видимому, заключается в осуществлении реакции окисления-восстановления, например



В развившейся реакции окисления цепи зарождаются и без участия катализатора. Чем больше в окисленном циклогекса-

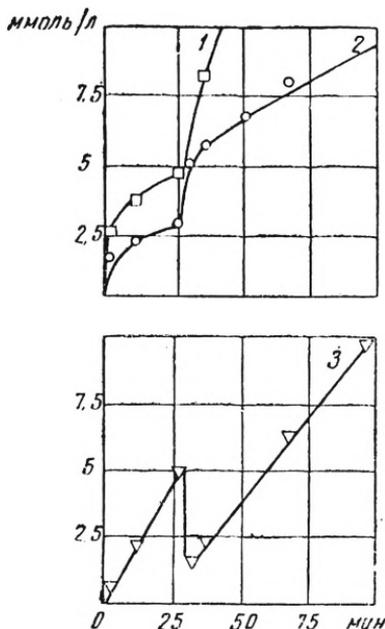


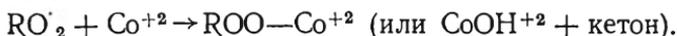
Рис. 82. Окисление циклогексана при 110° с введением $0,75 \text{ ммоль/л}$ St_2Cu в начале реакции и $0,1 \text{ ммоль/л}$ на 30-й минуте:

1—циклогексанола; 2—циклогексанон; 3—гидроперекись циклогексанола

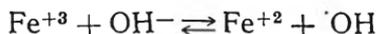
не концентрация продуктов, обеспечивающих вырожденное разветвление цепей, тем меньше роль катализатора как ускорителя процесса. Поэтому ускоряющее действие солевого катализатора как инициатора цепей играет решающую роль в начальный период окисления, а затем его значение в ходе реакции уменьшается. Стеарат меди в ряде случаев тормозит окисление. Ускоряющее действие на окисление циклогексана изучалось в работе [4]. Скорость окисления со стеаратом меди уменьшается в ходе реакции. Если в идущую реакцию ввести новое количество катализатора — стеарата меди, то наблюдается временное ускорение реакции и уменьшение концентрации гидроперекиси (рис. 82). Следовательно, в ходе реакции активность медного катализатора уменьшается, причем способности катализатора разрушать гидроперекись и ускорять окисление связаны между собой.

§ 2. Обрыв цепей на катализаторах с ионами переменной валентности

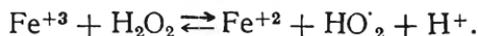
Инициирование цепей с участием катализатора происходит в результате реакций одной или нескольких валентно насыщенных молекул с катионом переменной валентности, в которых изменяется его валентность и образуются свободные радикалы. В принципе возможны и обратные реакции — реакции свободных радикалов с катионами переменной валентности, приводящие к гибели свободной валентности обоих. Поскольку перекисные радикалы сильные окислители, то естественно ожидать их взаимодействия с восстановленной формой катализатора, например по реакции



В такой реакции перекисный радикал соединяется с катионом переменной валентности, образуя полярную связь RO_2-Co^{+2} за счет нечетного электрона двухвалентного кобальта. Для ионов переменной валентности в водных растворах такие обратимые реакции хорошо известны. В качестве примера можно привести реакции [21]



и



Таким образом, способность катионов переменной валентности отдавать или принимать электрон в реакциях с молекулами приводит к образованию свободных радикалов, а в реак-

циях со свободными радикалами — к их гибели и образованию молекулярных продуктов. В реакциях окисления катализатор переменной валентности, реагируя с молекулярными продуктами, инициирует цепи, реагируя со свободными радикалами, обрывает их. Иницилирующая функция катализатора обычно проявляется гораздо сильнее и маскирует его ингибирующую функцию. Обнаружить обрыв цепей на катализаторах переменной валентности удалось в опытах по окислению циклогексана, где иницилирующая способность катализатора некоторое время не давала себя знать, и катализатор (стеараты двухвалентного кобальта и марганца) проявил только свою ингибирующую функцию [2, 4]. Опыты проводились следующим образом. В нагретый циклогексан при температуре 100—110° вводился катализатор и в пробах окисленного циклогексана, взятых по ходу окисления, при помощи чувствительных методов анализа определялось содержание продуктов окисления и трехвалентного кобальта. Если в циклогексан ввести катализатор с высоким содержанием трехвалентного кобальта, то сразу начинается окисление, скорость которого постоянна и довольно велика (рис. 81). Иная картина наблюдается при введении в циклогексан стеарата двухвалентного кобальта в концентрации 0,01—0,05 мол. %. В этом случае небольшая часть кобальта переходит в трехвалентное состояние, но основная его часть остается двухвалентной; в течение некоторого времени окисление оказывается заторможенным. Торможение прекращается после перехода кобальта в трехвалентное состояние и появления гидроперекиси (рис. 83). Чем больше введено двухвалентного кобальта, тем длиннее период торможения. Все это указывает на торможение реакции двухвалентным кобальтом. Окончательное доказательство ингибирующего действия двухвалентного кобальта на окисление циклогексана было получено в опытах с повторным введением катализатора в реакцию. При введении в циклогексан небольшого количества (0,03 мол. %) двухвалентного кобальта он целиком переходит в трехвалентное состояние, и реакция начинается сразу без какого-либо торможения (рис. 84, кривая 1). Если в такую реакцию дополнительно ввести двухвалентный кобальт через некоторое время после начала реакции, то это соединение на некоторое время приостанавливает окисление (рис. 84, кривая 2). Торможение прекращается с переходом значительной части кобальта в трехвалентное состояние. Аналогичная картина наблюдается при введении в реакцию сразу значительного количества двухвалентного кобальта (рис. 84, кривая 3). Изложенные выше факты на первый взгляд кажут-

ся парадоксальными — чем больше в окисляющийся углеводород введено катализатора, тем сильнее он тормозит процесс, — хотя хорошо известно, что двухвалентный кобальт может инициировать цепи по реакции с гидроперекисью. Та-

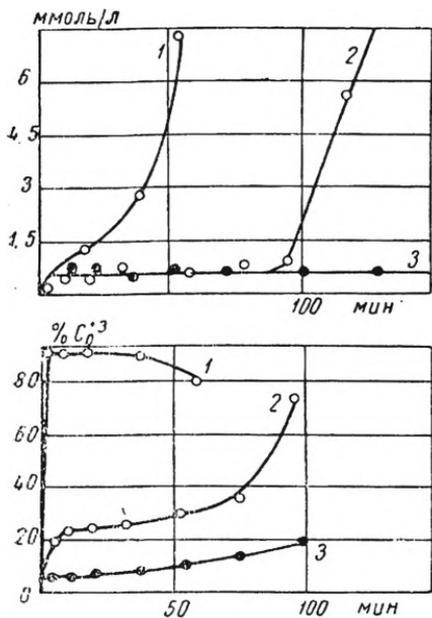


Рис. 83. Кинетика образования циклогексанона (вверху) и изменения валентного состояния катализатора (внизу) в опытах по окислению циклогексана при 110° и 30 ат с разными концентрациями стеарата Co:
1—0,003 мол. %, 2—0,02 мол. %; 3—0,07 мол. %

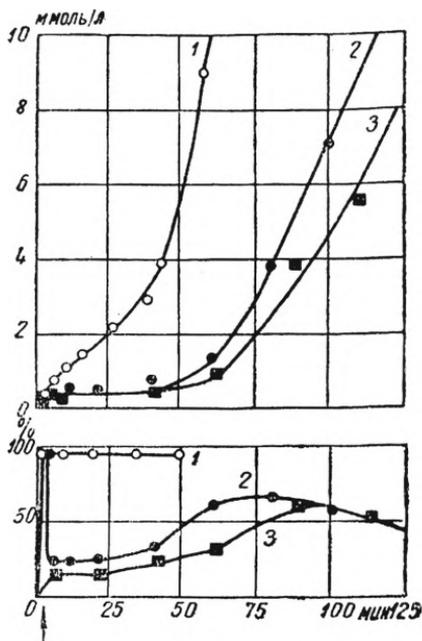


Рис. 84. Опыты по окислению циклогексана при 110° и 30 ат. Вверху—кинетика образования кетона; внизу—кинетика образования Co^{3+} в процентах от его общей концентрации: 1 — вначале введено 0,003 мол. %; 2 — вначале введено 0,003 моль. % и на четвертой минуте еще 0,016 мол. %; 3 — вначале введено 0,018 мол. %

кос поведение катализатора в этих опытах объясняется тем, что в начале реакции гидроперекись еще не успела образоваться и двухвалентный кобальт не может проявить себя как инициатор цепей, поэтому он выступает только как ингибитор, реагируя со свободными радикалами и обрывая цепи. Аналогичная картина наблюдается и в случае катализа двухвалент-

ним марганцем — в начале окисления при невысокой температуре он выступает как ингибитор окисления (рис. 85). Трехвалентные кобальт и марганец с самого начала реакции выступают как агенты, инициирующие цепи. Поэтому сравнительно плавный переход кобальта из двухвалентного состояния в трехвалентное приводит к резкому переходу реакции от заторможенного к быстрому протеканию. Остановимся на этом вопросе подробнее и попытаемся построить на основе

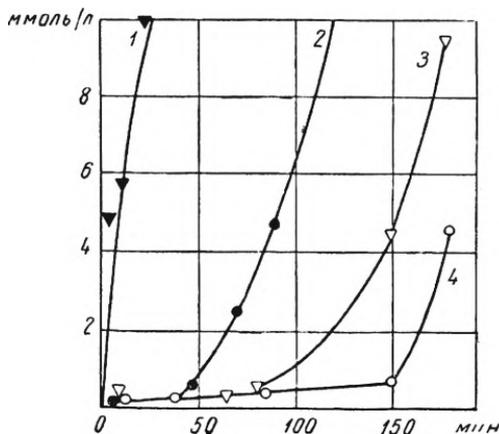


Рис. 85. Кинетические кривые образования спирта (1, 3) и кетона (2, 4) при окислении циклогексана с 0,004 мол. % стеаратом Mn (1, 2) и в опыте с 0,017 мол. % стеарата Mn (3, 4) при температуре 110°

упрощенной схемы реакции кинетические кривые накопления окисленной формы катализатора и продуктов окисления P. Допустим, что в цепной реакции окисления, протекающей со скоростью $k_2[\text{RH}]n$, свободные радикалы образуются в основном под действием окисленной формы катализатора M^{+3} со скоростью $k_4[\text{RH}][\text{M}^{+3}]$, а обрыв цепей происходит при участии восстановленной формы катализатора со скоростью $k_7[\text{M}^{+2}]n$ и без участия его со скоростью k'_6n . Линейный, а не квадратичный обрыв цепей здесь выбран для простоты расчета. При стационарной концентрации свободных радикалов

$$k_4[\text{RH}][\text{M}^{+3}] = (k'_6 + k_7[\text{M}^{+2}])n$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{RH}]n = \frac{k_2k_4[\text{RH}]^2[\text{M}^{+3}]}{k'_6 + k_7[\text{M}^{+2}]}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{x}{a+1-x}; \quad y = y_0 + \int_{x_0}^x \frac{xd\tau}{a+1-x}, \quad (\text{VII},3)$$

где x — доля катализатора в состоянии высшей валентности

$$\tau = k_4 [\text{RH}] t; \quad y = \frac{k_7 [\text{P}]}{k_2 [\text{RH}]}; \quad a = \frac{k_6'}{k_7 ([\text{M}^{+2}] + [\text{M}^{+3}])}$$

Допуская, что M^{+3} образуется только по реакции M^{+2} со свободным радикалом, получаем

$$\frac{d[\text{M}^{+3}]}{dt} = \frac{k_4 k_7 [\text{RH}] [\text{M}^{+2}] [\text{M}^{+3}]}{k_6' + k_7 [\text{M}^{+2}]}$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{x(1-x)}{a+1-x},$$

$$\ln \frac{x}{x_0} + a \ln \frac{1-x_0}{1-x} = \tau. \quad (\text{VII},4)$$

Изменение x и y во времени показано на рис. 86, где они сопоставлены с кинетическими кривыми накопления трехвалентного кобальта и циклогексанола в реакции окисления циклогексана. Хорошее сходство между расчетными и опытными данными еще раз подтверждает правильность представлений об ингибирующей способности двухвалентного кобальта в начале реакции окисления. Максимум на экспериментальной кинетической кривой накопления трехвалентного кобальта связан с появлением альдегидов, восстанавливающих его в двухвалентное состояние. Появление в реакции гидроперекиси превращает и двухвалентный кобальт из ингибитора в инициатор цепей. На ингибирующее действие двухвалентного кобальта и марганца указывает также ряд фактов, которые до настоящего времени не получили правильного объяснения. Длинные периоды индукции в начале окисления парафиновых углеводородов со старатом двухвалентного кобальта наблюдали Вибо и Стронг [22]; так, например, при окислении n -октана со стеаратом кобальта (1%) при 125° период индукции составляет 10 ч. Окончание периода индукции совпадает с моментом быстрого перехода кобальта из двухвалентного в трехвалентное состояние. Добавка гидроперекиси уничтожает период индукции. При окислении α -пинена со стеаратом кобальта [23] также наблюдается длинный период индукции (8 ч), но если

вместо двухвалентного кобальта ввести стеарат трехвалентного кобальта, то окисление начинается сразу, как и при введении двухвалентного кобальта в α -пинен, содержащий гидроперекись. Стеарат двухвалентного марганца вызывает период индукции в реакции окисления синтина [24]; причем характерно, что период индукции тем длиннее, чем больше введено стеарата марганца. Все эти факты объясняются очень естественно, если учесть обрыв цепей на двухвалентном катализаторе. В начале реакции двухвалентный кобальт (и марганец) только обрывает цепи и этим создает длинные периоды индукции. Введение трехвалентного кобальта, не реагирующего с перекисными радикалами, но инициирующего цепи, только ускоряет реакцию, и в этом случае никакого периода индукции нет. Гидроперекись, добавленная к системе: углеводород — кислород — катализатор, реагирует с двухвалентным кобальтом с образованием свободных радикалов и таким образом уничтожает период индукции.

В развившейся реакции инициирование цепей в результате взаимодействия восстановленной формы катализатора с гидроперекисью преобладает над обрывом цепей на молекулах катализатора. Кроме того, в развившемся окислении концентрация свободных радикалов RO_2 гораздо больше, чем в начале процесса. В этих условиях скорость квадратичного обрыва цепей $k_6 n^2$ гораздо больше скорости их линейного обрыва на катализаторе $k_7 [M^{+2}]n$. Поэтому в развившемся окислении

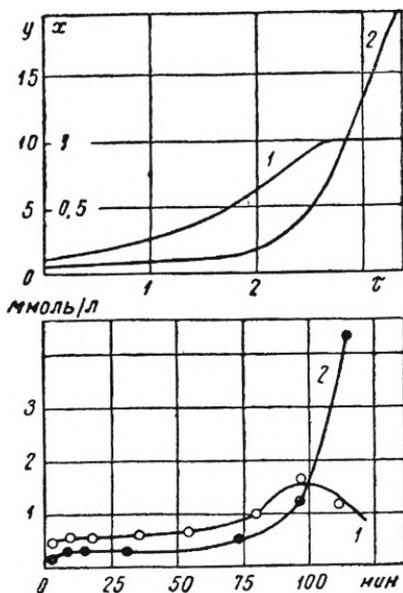


Рис. 86. Кинетические кривые накопления Mn^{+3} (1) и продукта окисления P (2) в начальный период окисления при обрыве цепей на M^{+2} и их инициировании на M^{+3} .

Вверху—теоретические кривые, построенные по формулам (VII, 3); (VII, 4) ($x_0=0,1$, $a=0,05$, $y_0=0,05$).

Внизу—опытные данные по окислению циклогексана при 110° , 30 ат и концентрации стеарата Co 0,02

мол. %:

1— Co^{+3} ; 2—циклогексанон

ингибирующая функция катализатора практически не проявляется. Ее можно обнаружить, измеряя порядок реакции по концентрации катализатора. При квадратичном обрыве цепей и их инициировании по реакции с участием одной молекулы катализатора $\omega \sim n \sim [\text{катализатор}]^{1/2}$ и $\frac{\lg \omega}{\lg [\text{катализатор}]} = 0,5$.

Если катализатор принимает участие в обрыве цепей, то порядок реакции по концентрации катализатора должен быть меньше 0,5. При окислении циклогексана со стеаратами двухвалентных кобальта и меди [25] было установлено, что порядок реакции по концентрации стеарата марганца 0,36, по концентрации стеарата меди — 0,40, стеарат марганца вызывает длинные периоды индукции.

Вполне определенные результаты по тормозящему действию двухвалентной меди на окисление *n*-декана были получены в работе [26]. Стеарат меди вызывает в этой реакции период индукции, который очень своеобразно зависит от концентрации введенного катализатора. До концентрации меди 0,6 мол. % период индукции линейно растет с ростом концентрации стеарата меди, но дальнейшее небольшое увеличение его концентрации резко удлиняет период индукции. Наличие критической концентрации стеарата меди — 0,6 мол. % в реакции окисления декана связано с двойственной функцией этого катализатора и цепным вырожденно-разветвленным механизмом реакции. Тормозящее действие стеарата меди на реакцию окисления наблюдалось и при окислении циклогексана [5].

Таким образом, катализаторы переменной валентности — соли кобальта, марганца и меди — не только иницируют, но и обрывают цепи в окисляющемся циклогексане. В зависимости от условий, которые существуют в реакции, может преобладать одна из этих функций катализатора и он выступает то в роли иницирующего агента, то в роли ингибитора. Подробное количественное изучение ингибирующей функции катализатора необходимо. Важно сравнить эффективность торможения различными катионами переменной валентности, выяснить зависимость этого явления от среды (растворителя), природы аниона в молекуле катализатора от строения перекисных радикалов, определить величины констант скоростей элементарных реакций перекисных радикалов с катализатором и т. п. Такого рода исследования только начинают ставиться, и мы не располагаем данными по всем этим вопросам.

§ 3. Макроскопические стадии в катализированном окислении углеводов

Газофазное окисление углеводов в присутствии некоторых гомогенных катализаторов имеет ряд последовательно разделяющихся во времени макроскопических стадий [27]. Решающую роль играет начальная стадия, которая обуславливает особенности дальнейшего развития процесса. Разделяющиеся во времени макроскопические стадии были открыты и изучены в реакции окисления пропана с бромистым водородом в качестве катализатора. Было установлено, что вначале протекает быстро заканчивающаяся иницирующая реакция, в результате которой образуется промежуточный продукт. Этот продукт распадается в ходе реакции с образованием свободных радикалов, иницируя вторую стадию — окисление пропана в ацетон. В последующих работах по окислению пропана, этана и метана в присутствии HBr , Cl_2 , NO_2 была установлена широкая распространенность макроскопических стадий в реакциях окисления с гомогенными катализаторами [27]. Макроскопические стадии наблюдаются и в жидкофазном окислении углеводов с катализаторами переменной валентности. Цысковский и Киселева [28] обратили внимание на то, что при окислении керосина с нафтенатом марганца катализатор находится в растворенном состоянии и иницирует реакцию только в начале окисления. Затем он полностью выпадает в осадок и не принимает участия в реакции. В работе Кнорре, Майзус и Эмануэля [29] была изучена кинетика окисления *n*-декана со стеаратами кобальта и марганца. Было установлено, что катализатор претерпевает вначале валентные превращения, а затем выпадает в осадок и не принимает заметного участия в окислении. Таким образом, катализированное окисление углеводов часто протекает в две стадии: в первой катализатор находится в растворе и, иницируя цепи, ускоряет окисление; во второй он находится в осадке и не принимает участия в иницировании цепей. Такое резкое разделение реакции на две стадии имеет место не всегда. В реакции катализированного окисления циклогексана катализатор выпадает в осадок неполностью, поэтому его воздействие на реакцию уменьшается в ходе окисления не сразу, а постепенно [1].

Наличие макроскопических стадий в катализированном окислении углеводов, по-видимому, обусловлено изменением физико-химического состояния катализатора в растворе углеводорода по мере накопления молекулярных продуктов

окисления. В уксуснокислых растворах, где катализатор все время находится в виде ионов, макроскопической стадийности не наблюдается. В углеводороде катализатор весьма чувствителен к присутствию полярных веществ. Его растворимость сильно зависит от полярности среды, аниона в составе соли. Образование комплексов с продуктами окисления может сказываться на его активности. Среди продуктов окисления, воздействующих на агрегатное состояние катализатора, важная роль принадлежит кислотам. На опыте неоднократно наблюдалось, что выпадающий в осадок катализатор в реакции окисления представляет собой соли кислот, образующихся при окислении. Так, при окислении керосина катализатор выпадает в виде солей низкомолекулярных кислот, образующихся в реакции [30]; при окислении циклогексана, например, кобальт, введенный в виде стеарата, выпадает в виде соли адипиновой кислоты [1]. Однако выпадение катализатора в осадок не является результатом простой обменной реакции между солью и кислотой, а более сложным физико-химическим процессом, в котором наряду с кислотами принимают участие и другие продукты окисления, в частности вода.

В некоторых работах отмечалось уменьшение активности катализатора без его выпадения в осадок. Так, например, при окислении циклогексана со стеаратом меди скорость этого процесса быстро падает, но если ввести в реакцию свежий катализатор, то снова наблюдается быстрое протекание реакции, а затем ее замедление [4]. Возможно, что в этом случае катализатор теряет свою активность, изменяясь в самом процессе инициирования цепей, например при реакции с гидроперекисью. Быстрое уменьшение активности стеарата меди наблюдается и при катализированном распаде гидроперекиси этилбензола [31].

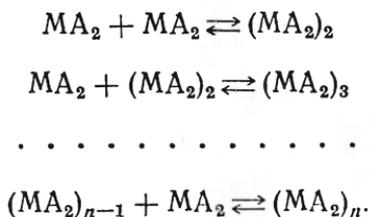
Наличие начальной макроскопической стадии проявляется в кинетике окисления в том, что в начале реакции скорость окисления быстро растет, достигает максимума, а затем быстро уменьшается. Уменьшение скорости развившейся реакции связано с выпадением катализатора в осадок. В начале реакции катализатор принимает активное участие в иницировании цепей, по мере накопления гидроперекисей и других продуктов окисления скорость зарождения цепей при участии катализатора растет. Появление продуктов, вызывающих выпадение катализатора в осадок или снижающих его активность вследствие образования комплексов, уменьшает роль катализатора в иницировании цепей. Это, естественно, отражается на скорости окисления. Причины, вызывающие стадий-

ность катализированного окисления, выяснены лишь в самых общих чертах. Необходимо дальнейшее детальное изучение этих явлений, а также разработка способов, предотвращающих дезактивацию катализаторов в ходе окисления и т. п.

§ 4. Физико-химические свойства растворов солевых катализаторов в углеводородах

Наряду с химическими свойствами катализаторов существенное значение имеет их физико-химическое состояние в углеводородном растворе. Сведения о растворах солей металлов и органических кислот в углеводородах позволяют правильно понять некоторые кинетические особенности катализированного окисления углеводородов и те изменения, которые претерпевает катализатор в ходе реакции вследствие накопления разнообразных продуктов окисления. Катализаторы переменной валентности вводятся в углеводород в виде солей жирных или нафтеновых кислот. В полярном растворителе соли диссоциируют на ионы. В углеводородном растворе диссоциация не имеет места. Это подтверждается результатами измерения электропроводности углеводородных растворов солей металлов и жирных кислот. Так, электропроводность бензольных растворов олеатов меди, никеля и кобальта практически не отличается от электропроводности чистого бензола [32], электропроводность разбавленных толуольных растворов олеатов Zn, Pb, Cu, Mg и Ca мало отличается от электропроводности чистого толуола [33]. С увеличением концентрации соли эквивалентная электропроводность растет, что связано с образованием мицелл из молекул соли и их более легкой диссоциацией на ионы [33].

Каждая молекула соли металла и карбоновой кислоты представляет собой диполь. Электростатическое притяжение таких диполей в неполярном растворителе приводит к объединению молекул солей в мицеллы. Образование мицелл можно представить себе как ряд последовательно протекающих равновесных реакций соединения:



Экспериментальным доказательством ассоциации молекул солей в мицеллы в углеводородном растворе является высокий молекулярный вес растворенных солей, определяемый эбулиоскопически. Так, например, молекулярный вес стеарата меди при концентрации его 0,02—0,08% в смазочном масле составляет 5000 вместо 347, молекулярный вес стеарата железа при концентрации 0,01—0,04% — 1600 вместо 339 [34]. Ассоциация солей в толуольных растворах подробно исследовалась в работах [35—37]. Степень ассоциации молекул соли в углеводороде возрастает с увеличением концентрации соли (табл. 16), что хорошо согласуется с системой написанных выше равновесных реакций ассоциации.

Таблица 16

Мицеллярные веса различных мыл в толуоле

Лаурат Zn			Стеарат Zn			Стеарат Cu		
С	М	Н	С	М	Н	С	М	Н
0,653	2310	4,98	0,938	3460	5,47	1,038	4040	6,43
1,335	2840	6,13	1,690	3400	5,38	1,647	4220	6,70
1,935	3040	6,56	2,650	3530	5,58	2,580	4470	7,10

Примечание. С — концентрация мыла, г в 100 г углеводорода; М — мицеллярный вес; Н — число молекул соли в одной мицелле

Поскольку объединение молекул соли в мицеллы происходит в результате электростатического взаимодействия диполей молекул, то мицеллярный вес должен быть тем больше, чем больше дипольный момент, что и наблюдается на опыте (табл. 17).

Таблица 17

Зависимость веса мицелл лауратов металлов от дипольного момента

Металл	Вес мицеллы лаурата	Дипольный момент олеата
Zn	2600	0,29
Cu	3500	1,20
Mg	6000	1,66
Ni	20000	2,67

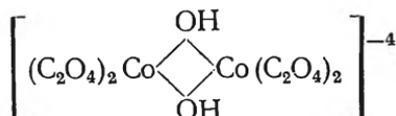
Степень ассоциации зависит от длины кислотного остатка (от числа атомов углерода в жирной кислоте), она тем меньше, чем длиннее этот остаток. С повышением температуры степень ассоциации уменьшается. Все особенности поведения углеводородных растворов солей жирных кислот в первом приближении хорошо объясняются электростатическим притяжением полярных молекул в неполярном растворителе. Средний потенциал взаимодействия между двумя изолированными диполями равен

$$\bar{u} = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3r^6kT};$$

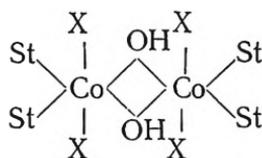
μ_1 и μ_2 — дипольные моменты частиц, r — их радиус, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Из этой формулы следует, что степень ассоциации будет тем меньше, чем меньше полярность катиона в составе соли, чем больше атомов углерода в кислотном остатке (чем больше r) и чем выше температура.

В некоторых случаях ассоциация молекул катализатора в более крупные частицы происходит путем образования многоядерных комплексов (т. е. имеет химическую природу). Так, например, известна склонность трехвалентного кобальта образовывать многоядерные комплексы типа



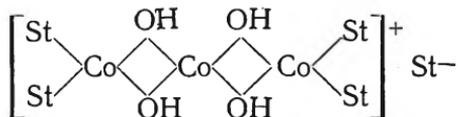
В работе по катализированному окислению α -пинена [23] допускается образование комплекса



где St — остаток стеариновой кислоты, X — молекула воды или спирта.

Фрейдин [24] выделил образующуюся в ходе окисления синттина соль трехвалентного кобальта, определил ее элементарный состав и молекулярный вес и пришел к выводу, что трех-

валентный кобальт находится в углеводороде в виде трехъядерного комплекса



Объединение молекул соли в мицеллы необходимо учитывать при рассмотрении механизма катализированного окисления углеводов. От степени ассоциации молекул катализатора зависит его активность, которая в первом приближении прямо пропорциональна числу частиц катализатора в единице объема окисляющегося углеводорода. Чем ближе раствор катализатора к истинному раствору, тем при прочих равных условиях выше его активность. Влияние кислотного остатка на активность катализатора, по-видимому, связана с этим обстоятельством. Чем выше молекулярный вес кислоты в составе соли, тем активнее катализатор [38, 30]. Исключения из этого правила, вероятно, связаны с разными методами получения катализаторов, которые могут содержать кристаллизационную воду, частично находиться в виде основной соли и т. д. Эти различия отражаются на состоянии катализатора в углеводородном растворе.

С объединением молекул солей в мицеллы тесно связана зависимость между концентрацией катализатора и его воздействием на реакцию. Если катализатор образует в углеводороде истинный раствор, то скорость инициирования им цепей должна расти линейно с увеличением его концентрации. Образование мицелл меняет картину. С ростом концентрации растворенной соли число частиц в единице объема сначала увеличивается пропорционально количеству соли, но затем дальнейшее повышение концентрации ее приводит лишь к возрастанию объема мицелл. В соответствии с этим скорость инициирования цепей катализатором сначала растет с увеличением его концентрации, а затем приостанавливается.

Скорость образования свободных радикалов определяет скорость окисления, поэтому точно такая же зависимость наблюдается между максимальной скоростью катализированного окисления и концентрацией катализатора [22, 38—40]. Некоторые авторы рассматривают такую зависимость скорости окисления от концентрации катализатора как доказательство участия его в обрыве цепей. Поскольку ассоциация молекул катализатора в мицеллы приводит к аналогичной картине и ее воздействие на инициирующую способность катализатора

доказано экспериментально [34], то такая трактовка зависимости скорости окисления от концентрации катализатора неоднозначна. Об этом свидетельствует тот факт, что в уксуснокислых растворах, где катализатор образует истинный раствор, как скорость инициирования цепей, так и скорость окисления линейно растут с увеличением концентрации катализатора [19]. Из сказанного не следует, что в развившейся реакции окисления катализаторы переменной валентности не обрывают цепи. Обрыв их на катализаторе, по-видимому, имеет место и в развившейся реакции, однако в этих условиях иницирующая функция катализатора намного превосходит его ингибирующую способность. Кроме того, при высокой концентрации свободных радикалов в развившейся реакции скорость их квадратичного обрыва велика и по сравнению с ней линейный обрыв цепей на молекулах катализатора незначителен. Ингибирующая функция катализатора отчетливо проявляется, как мы видели, в начале реакции, когда катализатор не иницирует цепей.

§ 5. Катализаторы как регуляторы состава продуктов реакции окисления

Во многих случаях роль катализатора в реакции окисления сводится к его участию в иницировании и обрыве цепей. Однако весьма часто катализаторы воздействуют не только на скорость, но и на состав образующихся продуктов, т. е. обладают регулирующей функцией. Доказательства непосредственного воздействия катализатора на состав образующихся продуктов окисления были получены при изучении катализированного окисления циклогексана. В реакции окисления циклогексана главными промежуточными продуктами являются циклогексанон и циклогексанол. Без катализатора кетона образуется примерно в два раза больше, чем спирта. Окисление со стеаратом кобальта дает иной состав продуктов: спирта образуется примерно в полтора раза больше, чем кетона [1, 2].

Регулирующее действие катализатора не связано с его иницирующей способностью. Это следует из сравнения опытов по окислению циклогексана со стеаратом и адипатом Со (см. рис. 76). Стеарат ускоряет реакцию, плохо растворимый в циклогексане адипат не ускоряет окисления, однако оба катализатора обеспечивают соотношение между спиртом и кетоном, характерное для катализированного окисления. Если удалить катализатор из окисляющегося циклогексана, то со-

отношение между кетоном и спиртом быстро изменяется и становится таким, как в реакции без катализатора.

Рассмотрим механизм регулирующего действия солевых катализаторов. В катализированном окислении циклогексана спирт и кетон образуются и расходуются цепным путем [4]. Соотношение между продуктами в этом случае всецело определяется реакциями продолжения цепи и не зависит от зарождения и гибели цепей. Изменить это соотношение можно только путем воздействия на реакцию продолжения цепи. Следовательно, влияние катализатора на состав продуктов цепной

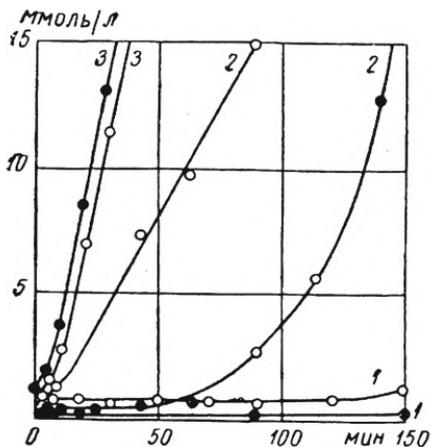


Рис. 87. Кинетические кривые накопления циклогексанона (●) и циклогексанола (○) в начале окисления циклогексана с 0,017 мол. % стеарата Со при разных температурах: 1—100°; 2—110°; 3—121°

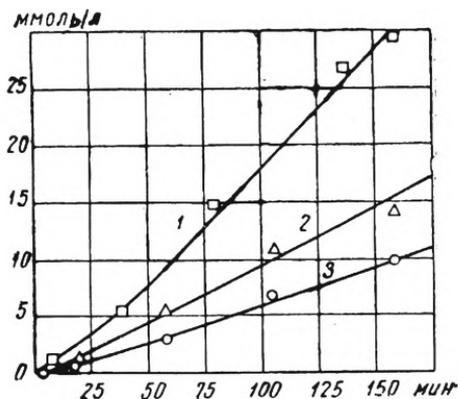
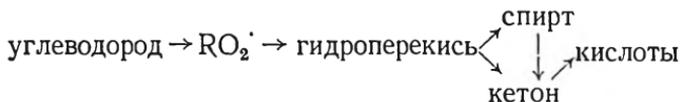


Рис. 88. Кинетические кривые образования циклогексанола (1), гидроперокси циклогексила (2) и циклогексанона (3) при 110° в начале окисления циклогексана с 0,018 мол. % St₃Fe

реакции можно объяснить, допустив его участие в реакции продолжения цепи. В этой связи интересно остановиться на одной особенности катализированного окисления циклогексана. Введение стеарата двухвалентного кобальта в циклогексан при температуре 100° тормозит образование как кетона, так и спирта (рис. 87). При 120° катализатор сразу переходит в трехвалентное состояние и оба продукта одновременно накапливаются в реакции. При 110° катализатор переходит в трехвалентное состояние частично, а оставшийся двухвалентный кобальт тормозит образование кетона, но не тормозит образование спирта [2]. Аналогичное явление наблюдается

при окислении циклогексана со стеаратом марганца, где спирт начинает образовываться гораздо раньше, чем кетон (см. рис. 85). Все это говорит о том, что в присутствии катализатора спирт и кетон образуются одновременно двумя независимыми путями. В некатализируемом окислении основная часть спирта и кетон образуются по схеме [41, 42]



По-видимому, катализатор изменяет пути образования этих продуктов, так как эта схема не может объяснить, почему катализатор тормозит образование кетона, но не задерживает образование спирта.

Опыты по окислению циклогексана со стеаратами железа и никеля показали, что в начале реакции гидроперекись, спирт и кетон получаются одновременно [3] (рис. 88). Это указывает на превращение части перекисных радикалов в присутствии катализатора в спирт и кетон, минуя стадию образования гидроперекиси, т. е. подтверждает участие катализатора в реакции продолжения цепи. Чтобы убедиться в правильности этого вывода, сопоставим две схемы цепного окисления углеводорода. Рассмотрим сначала окисление его через стадию образования гидроперекиси. Пусть углеводород в реакции окисления целиком превращается в гидроперекись со скоростью $k_2[\text{RH}]n$, а гидроперекись цепным путем со скоростью $k_4[\text{ROOH}]n$ превращается в продукт P. Если цепи инициируются с постоянной скоростью w_0 , то при их квадратичном обры-

ве $n = \left(\frac{w_0}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}}$, а скорости накопления ROOH и P равны

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = (k_2[\text{RH}] - k_4[\text{ROOH}]) \left(\frac{w_0}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_4[\text{ROOH}] \left(\frac{w_0}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}}$$

После замены переменных

$$\pi = \frac{[\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]_{\text{макс}}}; \quad [\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2}{k_4} [\text{RH}];$$

$$\tau \Rightarrow k_4 \left(\frac{w_0}{k_6} \right)^2 [\text{ROOH}]_{\text{макс}} t,$$

$$\eta = \frac{[\text{P}]}{[\text{ROOH}]_{\text{макс}}}; \quad \text{уравнения приобретают вид}$$

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 1 - \pi; \quad \frac{d\eta}{d\tau} = \pi,$$

откуда

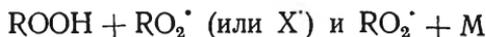
$$\pi = 1 - e^{-\tau}; \quad \eta = \tau + e^{-\tau} - 1. \quad (\text{VII},5)$$

В самом начале реакции

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 1; \quad \frac{d\eta}{d\tau} = 0.$$

Изменение π и η во времени показано на рис. 89, из которого видно, что в начале реакции π (кривая 1) растет линейно, а η — с самоускорением (кривая 2).

Рассмотрим другую схему, в которой допускается возможность превращения части перекисных радикалов по реакции с катализатором М в продукт Р и радикал Х, способный к продолжению цепи. В первом приближении можно считать, что по-прежнему все радикалы гибнут квадратично со скоростью $k_6 n^2$. В такой реакции продукт Р будет образовываться по двум реакциям:



со скоростью

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_4 [\text{ROOH}] n + k_7 [\text{M}] [\text{RO}_2^*]$$

или в безразмерных переменных

$$\frac{d\eta}{d\tau} = a + \pi,$$

$$\eta = (a + 1)\tau + e^{-\tau} - 1; \quad (\text{VII},6)$$

где

$$a = \frac{k_2' k_7 [\text{M}] [\text{RH}]}{k_4 [\text{ROOH}]_{\text{макс}} (k_7 [\text{M}] + k_2' [\text{RH}])}$$

k_2' относится к реакции $\text{X}^* + \text{RH}$.

При достаточно больших значениях a кинетические кривые η напоминают кривые π , идущие из начала координат (рис. 89). Сравнение рисунков 88 и 89 показывает большое сходство данных, полученных расчетным и опытным путями. Аналогичная картина наблюдается и при окислении циклогексана со стеаратами никеля и кадмия (табл. 18).

Участие катализатора в реакции продолжения цепи можно представить себе как реакцию между радикалом и катализатором с образованием молекулярного продукта и нового радикала, или как образование радикал-комплекса между катализатором и свободным радикалом, способным к реакции продолжения цепи. Постепенно такие комплексы могут распадаться или реагировать с углеродородом, образуя спирт или кетон. Если предположение об участии катализатора в реакции продолжения цепи правильно, то катализатор должен влиять на скорость реакции продолжения цепи. Это предположение позволяет объяснить зависимость максимальной концентрации гидроперекиси и максимальной скорости реакции от концентрации катализатора.

Во многих работах отмечается, что с ростом концентрации катализатора максимальная концентрация гидроперекиси

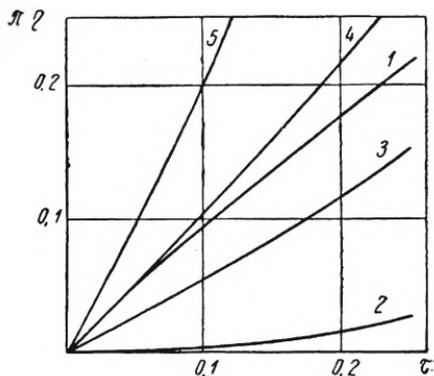
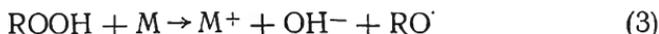


Рис. 89. Кривые π (1) и η (2—5), рассчитанные по формулам (VII, 5), (VII, 6) для следующих значений a :
2— $a=0$; 3— $a=0,5$; 4— $a=1$;
5— $a=2$

Таблица 18
Начальные скорости накопления перекиси, спирта и кетона в опытах по окислению циклогексана при 110°

Катализатор	Концентрация	$\frac{w}{w_p}$ 100%		
		ROOH	спирт	кетон
St ₂ Fc	0,018	29	55	16
St ₂ Ni	0,024	32	34	34
St ₂ Cd	0,011	55	28	17

уменьшается, а максимальная скорость растет. Причиной уменьшения количества гидроперекиси в реакции является присутствие катализатора, так как его удаление из зоны реакции приводит к быстрому росту концентрации гидроперекиси [33]. Эти два простых факта не находят правильного объяснения в ряде схем, предложенных в различных работах. Широко распространена, например, следующая схема окисления:



Согласно этой схеме максимальная концентрация гидроперекиси уменьшается с увеличением концентрации катализатора:

$$\frac{d[\text{ROOH}]_{\text{макс}}}{dt} = k_2[\text{RH}][\text{RO}_2^\cdot] - (k_3[\text{M}] + k_1)[\text{ROOH}] = 0$$

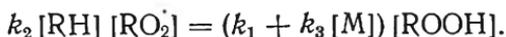
$$[\text{RO}_2^\cdot] = \left(\frac{(k_1 + k_3[\text{M}])[\text{ROOH}]}{k_6} \right)^{1/2};$$

$$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2^2[\text{RH}]^2}{k_6(k_3[\text{M}] + k_1)}.$$

Однако максимальная скорость окисления не зависит от концентрации катализатора:

$$\omega_{\text{макс}} = k_2[\text{RH}][\text{RO}_2^\cdot] = \frac{k_2^2[\text{RH}]^2}{k_6}.$$

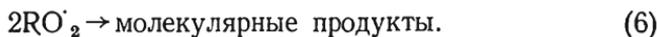
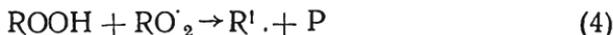
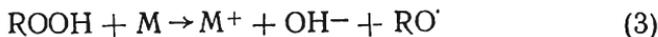
При достижении максимальной концентрации гидроперекиси реакция из цепной превращается в радикальную:



В некоторых случаях, например при окислении тетралина в растворе уксусной кислоты [10], такая схема оправдывается.

Однако она не учитывает реакции свободных радикалов с гидроперекисью, т. е. цепной распад гидроперекиси. Поэтому остановимся на схеме, учитывающей и этот последний процесс:





Если цепной распад гидроперекиси преобладает, то

$$\frac{d[\text{ROOH}]_{\text{макс}}}{dt} = (k_2[\text{RH}] - k_4[\text{ROOH}])n = 0;$$

$$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2}{k_4} [\text{RH}],$$

$$\omega_{\text{макс}} = k_2[\text{RH}]n = k_2[\text{RH}] \left(\frac{k_2[\text{RH}](k_1 + k_3[\text{M}])}{k_4k_0} \right)^{1/2}.$$

Такая схема объясняет рост $\omega_{\text{макс}}$ с ростом $[\text{M}]$, но не согласуется с зависимостью $[\text{ROOH}]$ от $[\text{M}]$.

Хорошее соответствие между опытом и расчетом получается, если допустить участие катализатора в реакции продолжения цепи, дополнив приведенную выше схему реакцией



Обозначим константу скорости реакции $\text{RH} + \text{X}^{\cdot}$ через k'_2 и допустим, что скорость квадратичного обрыва цепей не зависит от вида радикалов. Концентрации RO_2^{\cdot} и X^{\cdot} в реакции находятся в кинетическом равновесии

$$k'_2[\text{RH}][\text{X}^{\cdot}] = k_7[\text{M}][\text{RO}_2^{\cdot}],$$

откуда

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = \frac{k'_2[\text{RH}]n}{k'_2[\text{RH}] + k_7[\text{M}]};$$

$$n = [\text{RO}_2^{\cdot}] + [\text{X}^{\cdot}].$$

Скорость накопления гидроперекиси в такой реакции равна

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2[\text{RH}][\text{RO}_2^{\cdot}] - k_4[\text{ROOH}]n =$$

$$= \left(\frac{k_2k'_2[\text{RH}]^2}{k'_2[\text{RH}] + k_7[\text{M}]} - k_4[\text{ROOH}] \right) n$$

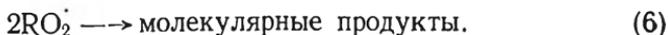
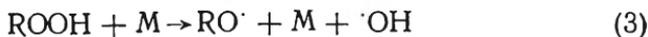
$$\text{и} \quad [\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2k'_2[\text{RH}]^2}{k_4(k_7[\text{M}] + k'_2[\text{RH}])}$$

и уменьшается с увеличением $[\text{M}]$.

Максимальная скорость окисления при малых $[M]$ растет с ростом концентрации катализатора; реакция все время остается цепной:

$$\begin{aligned} \omega_{\max} &= (k_2 [\text{RO}_2\dot{]} + k_2' [X\dot{']}) [\text{RH}] = \\ &= k_2 [\text{RH}]^2 \sqrt{\frac{k_3 [M]}{k_4 k_6 (k_2 [\text{RH}] + k_7 [M])}} \\ &\text{(при } k_2 = k_2' \text{ и } k_3 [M] \gg k_1). \end{aligned}$$

Возможна и другая схема реакции, объясняющая уменьшение $[\text{ROOH}]_{\max}$ и увеличение ω_{\max} с ростом концентрации катализатора. Допустим, что гидроперекись распадается под действием катализатора двумя путями: без образования свободных радикалов и с образованием свободных радикалов. Допустим также, что все перекисные радикалы превращаются в гидроперекись



Согласно такой схеме,

$$[\text{ROOH}]_{\max} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2 (k_1 + k_3 [M])}{k_6 \{k_1 + (k_3 + k_5) [M]\}^2} \approx \frac{k_2^2 k_3 [\text{RH}]^2}{k_6 (k_3 + k_5)^2 [M]},$$

$$\omega_{\max} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2 (k_1 + k_3 [M])}{k_6 \{k_1 + (k_3 + k_5) [M]\}} \approx \frac{k_2^2 k_3 [\text{RH}]^2}{k_6 (k_3 + k_5)},$$

Все данные, полученные к настоящему времени, свидетельствуют о сложном и многостороннем действии солевых катализаторов на реакцию окисления. Катализаторы реагируют с продуктами окисления, такими, как гидроперекиси и альдегиды, и образуют свободные радикалы. Наряду с этим некоторые катализаторы реагируют со свободными радикалами и обрывают цепи. При определенных условиях такие катализаторы выступают в роли ингибиторов окисления. Кроме того,

солевые катализаторы принимают участие в реакции продолжения цепи и регулируют состав образующихся продуктов. Воздействуя на реакцию окисления, катализаторы в свою очередь претерпевают сложные физико-химические превращения в ходе реакции. Продукты развившейся реакции, в частности кислоты, образуют с катализатором осадок, и дальнейшее протекание реакции происходит при более слабом участии катализатора в реакции.

§ 6. Газовое инициирование процесса окисления циклогексана

Применение газового инициирования окисления в начальный период развития процесса оказалось весьма эффективным, при проведении ряда реакций [43—48]. Особенно интересными оказались результаты, полученные при газовом инициировании процесса окисления сжиженного бутана при температурах, близких к критической. Эти опыты позволили поставить вопрос о переводе ряда высокотемпературных газофазных процессов окисления на режимы жидкофазного окисления при более низких температурах, вплоть до критической. Естественно, что при этом приходится работать в аппаратуре, позволяющей применять повышенные давления. Наряду с этим по-прежнему остается актуальной задача исследования процессов окисления жидких углеводородов, имеющих низкую температуру кипения и поэтому нуждающихся в применении повышенных давлений. Процессы окисления циклогексана в силу этого также должны проводиться под давлением. Изучая специфические особенности процессов окисления различных углеводородов в жидкой фазе, при различных температурах, вплоть до критической, мы можем составить представление о зависимости этих особенностей от строения окисляющегося вещества.

Газовому инициированию окисления циклогексана посвящена одна работа [49], в которой в качестве инициатора была использована двуокись азота. Опыты проводились на автоклавной установке для изучения кинетики жидкофазных реакций. В автоклав загружалось 180 мл циклогексана, в барботер, охлажденный сухим льдом, помещалось определенное количество жидкой двуокиси азота. Затем автоклав наполнялся сжатым воздухом до давления 30 ат и нагревался до температуры опыта. После достижения нужной температуры барботер размораживался теплой водой и на него надевался кожух, в котором поддерживалась постоянная температура (0 или

20°). Скорость продувания воздуха устанавливалась при 110°—30 л/ч, а при 140°—50 л/ч. Скорость подачи двуокиси азота в автоклав определялась температурой барботера и скоростью продувания воздуха. Продолжительность инициирования определялась по количеству загруженной в барботер двуокиси азота и скорости ее подачи.

Содержание NO_2 в воздухе составляло 0,2% при 110° и 0,4% при 140°. На рис. 90 показаны кинетические кривые на-

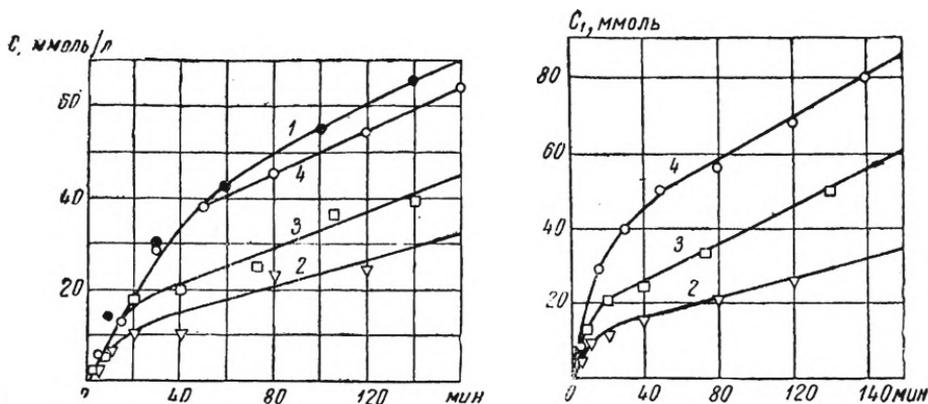


Рис. 90. Кинетические кривые накопления циклогексанона (слева) и циклогексанола (справа) при инициировании окисления циклогексана NO_2 (110°, 2% NO_2 , 30 л/ч):

1—непрерывное инициирование; 2—10-минутное; 3—20-минутное; 4—40-минутное

копления циклогексанона и циклогексанола в опытах по окислению циклогексана (110°) при постоянном (кривая 1) и начальном инициировании двуокисью азота. Из рисунка видно, что прекращение инициирования приводит к замедлению окисления циклогексана. Без инициирования этот процесс при температуре 110° практически не идет. В первом приближении воздействие NO_2 на окисление циклогексана заключается в создании высокой постоянной скорости зарождения цепей. Экспериментальные данные по кинетике накопления циклогексанона и кислот при инициированном окислении циклогексана хорошо согласуются с результатами расчета для цепной вырожденно-разветвленной реакции. На рис. 91 сопоставлены экспериментальные данные по накоплению циклогексанона в опытах с NO_2 с теоретическими кинетическими кривыми для накопления промежуточного продукта в цепной вырожденно-

разветвленной реакции, построенными по формулам (I, 6) и (I, 7). Образование кислот, так же как и накопление циклогексанона, ускоряется при иницировании двуокисью азота, и тем больше, чем оно продолжительнее (рис. 92). С точки зрения теории можно прийти к следующему выводу: чем сильнее

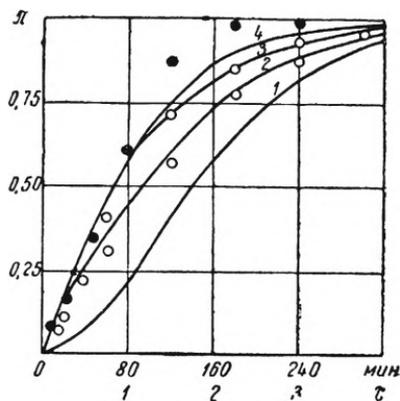


Рис. 91. Теоретические кривые накопления промежуточного продукта в цепной вырожденно-разветвленной реакции: 1—без иницирования (формула I, 5); 2, 3—при начальном иницировании (формулы I, 6 и I, 7) $\omega_0=0,3$; 4—при постоянном иницировании (формула I, 6) $\omega_0=0,3$. Опытные данные по накоплению циклогексанона в окисляющемся циклогексане при 140° нанесены в виде точек: при постоянном иницировании NO_2 —черные точки и начальном иницировании NO_2 —светлые точки

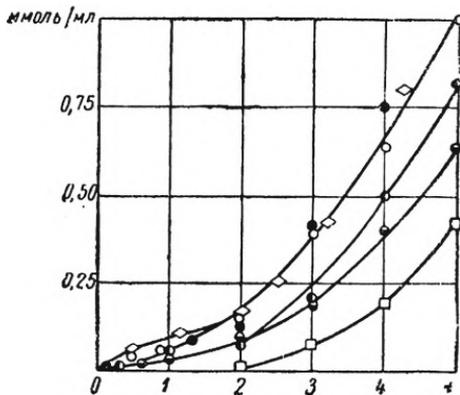


Рис. 92. Кинетика образования кислот в окисляющемся циклогексане (140°): \square — окисление без иницирования; \ominus — окисление при 20-минутном иницировании; \bullet — при иницировании в течение 80 мин; \bullet — при непрерывном иницировании; \circ — окисление с 0,02 мол. % стеарата Co ; \diamond — при непрерывном иницировании и катализе стеаратом Co

более интенсивным иницированием окисления циклогексана двуокисью азота при 140° (40-минутное воздействие NO_2 (3%) при скорости продувания воздуха 50 л/ч) показал, что при этом рано начинается осмоление продуктов окисления и скорость реакции снижается. Существует некоторый оптимальный режим проведения такой реакции окисления, при котором газ-инициатор ускоряет процесс, но не вызывает нежелательных побочных реакций.

Воздействие двуокиси азота на окисление циклогексана не сводится только к созданию высокой скорости зарождения цепей. Если циклогексанон и кислоты в окисляющемся циклогексане накапливаются тем быстрее, чем продолжительнее инициирование реакции двуокисью азота (рис. 91 и 92), то циклогексанол и гидроперекись циклогексила ведут себя по-

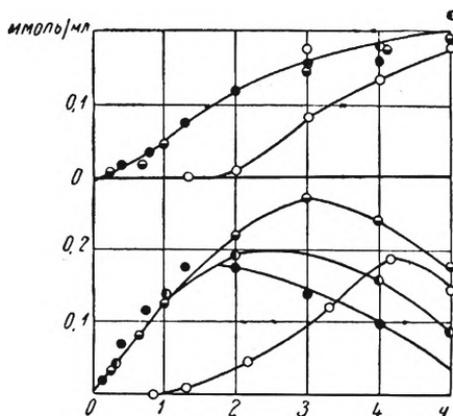


Рис. 93. Кинетические кривые накопления циклогексанола (внизу) и сложных эфиров (вверху) при окислении циклогексана (140°):

○ — окисление без инициирования; ● — окисление с непрерывным инициированием; ◐ — окисление при 80-минутном инициировании; ◑ — окисление при 20-минутном инициировании

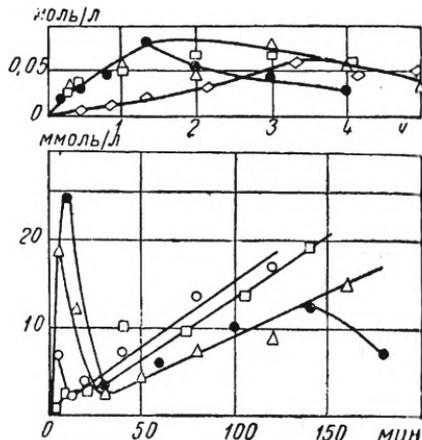


Рис. 94. Результаты йодометрического определения перекисных соединений в опытах по инициированному NO_2 окислению циклогексана.

Вверху — при 140° и инициировании NO_2 : ● — непрерывном; △ — 80-минутном; □ — 40-минутном; ◇ — без инициатора.

Внизу при 110° и инициировании NO_2 : ● — непрерывном; △ — 40-минутном; ○ — 20-минутном; □ — 10-минутном

иному (рис. 93 и 94). При 140° концентрация циклогексанола тем выше, чем раньше прекращается инициирование реакции (см. рис. 21). По-видимому, NO_2 и продукты его превращения в окисляющемся циклогексане реагируют с циклогексанолом. Концентрация гидроперекиси в опыте с непрерывным инициированием NO_2 при 140° меньше, нежели в опытах с начальным инициированием (рис. 94), что говорит о ее распаде под действием продуктов превращения NO_2 . Интересные данные получены в опытах по инициированию двуокисью азота окисления циклогексана при 110° . Йодометрический анализ показал,

что в начальный период этой реакции образуется сильный окислитель, концентрация которого быстро проходит через максимум (см. рис. 94). Максимум тем выше, чем больше период инициирования. По-видимому, он принадлежит окислам азота или азотистой кислоте, накапливающимся в заметных количествах в начальный период окисления циклогексана. Идентификация азотсодержащих продуктов в окисленном циклогексане представляет большой интерес для выяснения механизма воздействия двуокиси азота.

Анализ выходящего из автоклава воздуха показал, что окислы азота в нем отсутствуют. Для обнаружения азотсодержащих органических соединений был использован метод инфракрасной спектроскопии. Он показал, что нитроциклогексан не образуется в сколько-нибудь заметных количествах (отсутствовали полосы 1500 и 1380 см^{-1}) [50]. Среди продуктов окисления был обнаружен эфир циклогексанола и азотной кислоты (по полосам поглощения 1275 и 1635 см^{-1}). Циклогексилнитрат не является в условиях окисления стабильным продуктом. Об этом говорит изменение оптической плотности полосы 1635 см^{-1} в опыте с 40-минутным инициированием двуокисью азота при 110° (рис. 95 и 96): через 5 мин $D=0,13$, через 15 мин $D=0,31$, а через 80 мин $D=0,17$.

При низкотемпературном иницированном окислении циклогексана (110°) наряду со слабыми органическими кислотами образуется сильная кислота (по-видимому, азотная), которая оттитровывалась с индикатором бромфенолблау. В табл. 19 сопоставлены результаты титрования этой кислоты

Таблица 19

Сопоставление количеств образовавшейся азотной кислоты с поглощенной NO_2

Время, мин	10	30	60	100	140	180
Количество погл. NO_2 , ммоль/л	16,7	50	100	167	230	300
Количество HNO_3 , мг·экв/л	6	18	30	36	40	38

в одном из опытов, с количеством поглощенной двуокиси азота.

Из табл. 19 видно, что концентрация азотной кислоты гораздо меньше количества поглощенной двуокиси азота и стремится по мере протекания реакции к некоторой постоянной величине. Это говорит о том, что кислота является промежу-

точным продуктом при инициированном окислении циклогексана двуокисью азота. В опытах, проводимых при 140° , азотная кислота не обнаружена. Основываясь на этих данных, можно наметить следующую макроscopicкую последовательность превращений двуокиси азота:

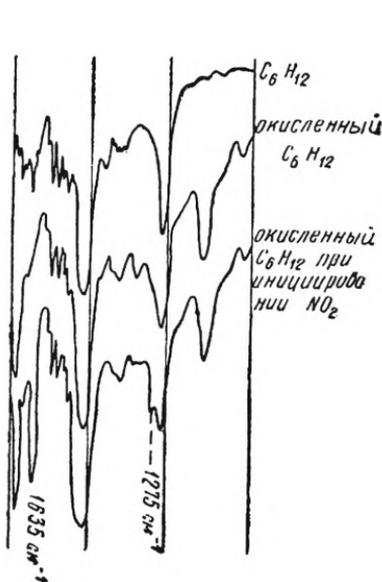


Рис. 95. Инфракрасные спектры циклогексана, окисленного циклогексана и циклогексана, окисленного с NO_2

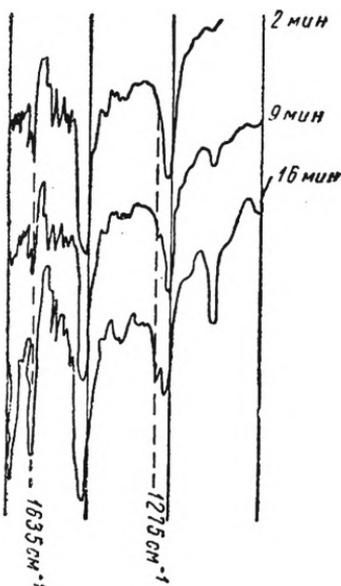


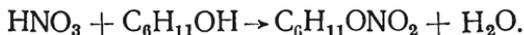
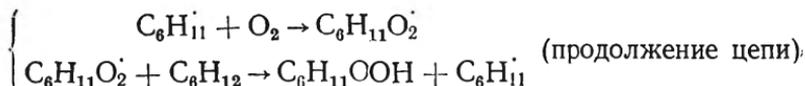
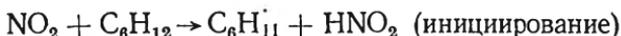
Рис. 96. Инфракрасные спектры циклогексана окисленного с NO_2 через разные промежутки времени от начала реакции. Полосы поглощения при 1275 см^{-1} и 1635 см^{-1} принадлежат циклогексилнитрату

Проведенное нами сопоставление экспериментальных и расчетных данных показало, что результаты опыта в основном находятся в соответствии с выводами цепной теории. Не подлежит сомнению, что инициирующая роль двуокиси азота заключается в существенном облегчении процесса зарождения свободных радикалов. Известно [50, 51], что нитрование циклогексана двуокисью азота протекает с образованием свободных радикалов:



При иницировании окисления циклогексана радикал R^\cdot , образовавшийся по реакции (2), реагирует с кислородом, давая радикал RO_2^\cdot . Двуокись азота сама по себе является мало активным радикалом и естественно предположить, что она, реагируя с другими радикалами системы, обрывает цепи. Так как в процессах окисления ведущим радикалом является RO_2^\cdot , то в результате рекомбинации должно образоваться соединение состава RO_2NO_2 . Известно, что при нитровании циклогексана пятиокисью азота в присутствии следов кислорода образуется соединение, которому приписывают подобную структуру [50]. В окисленном циклогексане при иницировании кислородом полосы поглощения, приписываемые этому соединению, не были обнаружены. По-видимому, в условиях окисления (более высокая температура) это соединение быстро распадается.

На основе экспериментальных данных по нитрованию и окислению углеводородов [51—53] при иницировании двуокисью азота можно предложить следующую схему окисления циклогексана в присутствии двуокиси азота:



Эта схема приближенная. Возможно, что иницирующее действие оказывает не только реакция $\text{RH} + \text{NO}_2$, но и промежуточные азотсодержащие соединения (например, циклогексилнитрат), распадающиеся с образованием свободных радикалов.

Интересно провести сравнение между катализом солевыми катализаторами и иницированием двуокисью азота. Поставленные в этом направлении опыты показали следующее: при 140° 0,02 мол. % стеарата кобальта так же ускоряют реакцию, как непрерывное иницирование NO_2 со скоростью подачи 0,2 мол. % в час (в расчете на циклогексан).

В этих опытах накопление кислоты и кетона идет практически одинаково (см. рис. 92 и 97), но заметно отличаются кинетические кривые спирта и перекиси (рис. 98). Задача еще более сильного ускорения окисления циклогексана встречается со следующими трудностями. Реакцию окисления можно ускорить, увеличивая мощность инициирования и повышая

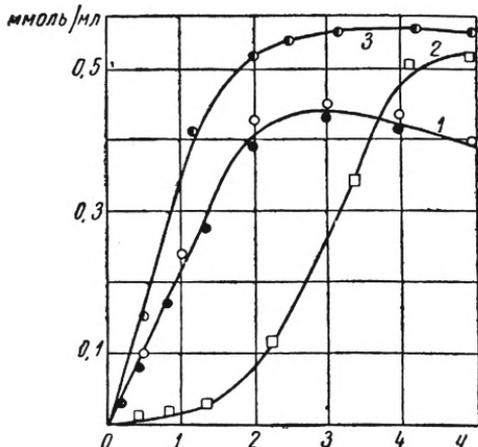


Рис. 97. Кинетические кривые накопления циклогексанона при 140° и 30 ат:
 ○ — со стеаратом Co (0,002 мол. %); ● — с NO₂ (0,2 мол. % в час); ● — с NO₂ и стеаратом Co; □ — без иницирования

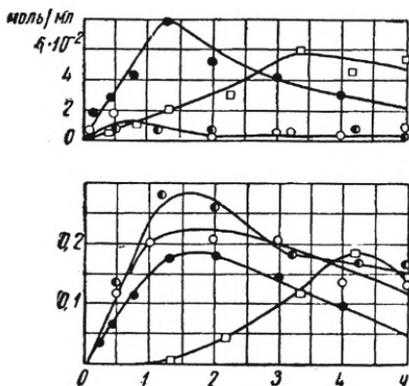


Рис. 98. Кинетические кривые накопления гидроперекиси (вверху) и циклогексапола (внизу) в опытах при 140°:
 □ — без иницирования; ● — при непрерывном иницировании NO₂ (0,2% в/ч); ○ — при катализе St₂Co (0,002 мол. %); ● — при совместном воздействии инициатора и катализатора

температуру. Однако это, как показывает опыт, приводит к тому, что очень рано начинают идти процессы смолообразования. При окислении со стеаратом кобальта смолообразование идет гораздо медленнее и выпадающая при остывании окисленного циклогексана адипиновая кислота получается чище. Сочетание иницирования двуокисью азота с катализом стеаратом кобальта позволяет существенно ускорить реакцию, не вызывая сильного смолообразования. Окисление проводилось в присутствии 0,018 мол. % стеарата кобальта при 40-минутном иницировании двуокисью азота. Из рисунков 92 и 97 видно, что такие условия процесса приводят к повышению выходов главных продуктов реакции — циклогексанона и адипиновой кислоты. Кинетическая кривая перекиси практически сов-

падает с аналогичной кривой катализированного окисления. Возрастает максимальная концентрация спирта. Результаты опытов по инициированному и катализированному окислению циклогексана при 140° и продолжительности окисления 5 ч приведены в табл. 20.

Таблица 20

Данные опытов по инициированному и катализированному окислению циклогексана (140°, 5 ч)

Опыт	Глубина окисления, мол. %	Выход кислоты, мол. % от окисленного C ₆ H ₁₂	Выход кетона, мол. %
Автоокисление	14,8	30	37
Инициирование в течение 20 мин . .	16	43	27
Инициирование в течение 80 мин . .	18	48	25
Постоянное инициирование NO ₂ . . .	19	57	22
Катализ стеаратом кобальта	18,5	58	23
Катализ + инициирование NO ₂	22	51,5	27

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетические особенности окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта. ЖФХ, 30, 2327, 1956.
2. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. О механизме катализа стеаратом кобальта в начальный период окисления циклогексана. ЖФХ, 30, 2499, 1956.
3. Денисов Е. Т. Об участии солевых катализаторов в реакции продолжения цепи при жидкофазном окислении углеводородов. ЖФХ, 32, 1269, 1958.
4. Денисов Е. Т. Кинетика катализированного окисления циклогексана с точки зрения цепной теории вырожденных разветвлений. Канд. дис. МГУ, 1956.
5. Ота Н., Тезука Т. Изучение окисления циклогексана под давлением. Сообщение 1. Влияние условий реакции на индукционный период. «Журнал японского химического общества». Раздел химической технологии, 57, 641, 1954.
6. Ота Н., Тезука Т. Сообщение 2. Образование перекисей и скорости поглощения кислорода в период стационарного развития реакции. «Журнал японского химического общества». Раздел химической технологии, 57, 723, 1954.
7. Ота Н., Тезука Т. Сообщение 3. Влияние давления и температуры реакции на состав продуктов окисления. «Журнал японского химического общества». Раздел химической технологии, 57, 725, 1954.
8. Ота Н., Тезука Т. Сообщение 4. О механизме реакции в период ее стационарного развития и об образующихся в ходе реакции продуктах, тормозящих окисление. «Журнал японского химического общества». Раздел химической технологии, 58, 680, 1955.

9. Денисов Е. Т. Изучение окисления циклогексана методом ингибирования по ходу реакции. *ЖФХ*, **33**, 1198, 1959.
10. Woodward A. E., Mesrobian R. B. Low temperature autoxidation of hydrocarbons. The kinetics of tetralin oxidation. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6189, 1953.
11. Haber F., Weiss J. Über die Katalyse des Hydroperoxides. *Naturwissenschaften*, **20**, 948, 1932.
12. Baxendale J. H., Evans M. G., Park G. S. The mechanism and kinetics of the initiation of polymerisation by systems containing hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 1955, 1946.
13. Kharasch M. S., Arimoto F. S., Nudenberg W. The chemistry of hydroperoxides. X. The addition of free alkoxy radicals to conjugated systems. *J. Organ. Chem.*, **16**, 1556, 1951.
14. Fordham J. W. Z., Williams H. L. The decomposition of cumene hydroperoxide by ferrous iron in the presence of oxygen. *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4465, 1950.
15. Orr R. G., Williams H. L. Kinetics of the reactions between isopropylcumene and tert-butylcumene hydroperoxides and iron (II) in dilute aqueous solutions in the absence of oxygen. *Canad. J. Chem.*, **30**, 985, 1952.
16. Sharp J. A. Decomposition of hydroperoxides in aqueous solution and in glacial acetic acid. *J. Chem. Soc.*, 2026, 1957.
17. Bawn C. E. H., White A. G. The kinetics of the reactions of the cobaltic ion with aldehydes and alcohols. *J. Chem. Soc.*, 343, 1951.
18. Hargreaves G., Sutcliffe L. H. Oxidation of formaldehyde by cobaltic ions. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 786, 1955.
19. Bawn C. E. H., Jolley J. E. The cobalt-salt-catalysed autoxidation of benzaldehyde. *Proc. Roy. Soc.*, **A237**, 297, 1956.
20. Bawn C. E. H. Free-radical reactions in solution initiated by heavy metal ions. *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 181, 1953.
21. Uri N. Inorganic free radicals in solution. *Chem. Revs.*, **50**, 375, 1952.
22. Wibaut J., Strong A. Autoxidation of saturated hydrocarbons in the liquid phase. *Proc. Koninkl Akad. van Wetenschap.*, **54B**, 102, 1951.
23. Lombard R., Rommert L. Etudes dans le domaine de l'autoxydation. II. Le mécanisme de la catalyse d'autoxydation par les composés du cobalt. *Bull. Soc. Chim.*, 36, 1956.
24. Фрейдин Б. Г. Некоторые особенности инициированного солями металлов жидкофазного окисления углеводов. *«Ж. прикл. хим.»*, **30**, 768, 1957.
25. Chalk A. J., Smith J. F. Catalysis of cyclohexene autoxidation by trace metals in nonpolar media. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1214, 1957.
26. Кнорре Д. Г., Чучукина Л. Г., Эмануэль Н. М. О явлении критической концентрации стеарата меди в реакции катализируемого окисления *n*-декана. *ЖФХ*, **33**, 877, 1959.
27. Эмануэль Н. М. Макроскопические стадии, особая роль начального периода и механизм действия ингибиторов и положительных катализаторов в цепных реакциях. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, М., 1955. стр. 117.
28. Цысковский В. К. и Киселева Н. А. О механизме действия коллоидных квазигетерогенных катализаторов в процессе жидкофазного окисления керосиновых фракций. *«Ж. прикл. хим.»*, **23**, 1001, 1950.

29. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Кинетика и механизм окисления *n*-декана в присутствии солей карбоновых кислот. ЖФХ, 29, 710, 1955.

30. Цысковский В. К. Окисление керосиновых фракций в присутствии различных катализаторов. Гостоптехиздат, Л., 1951.

31. Корсун А. Г., Шляпихин В. Я., Эмануэль Н. М. О каталитическом распаде гидроперекиси этилбензола. «Изв. АН СССР», ОХН, 788, 1961.

32. Kalenberg L. Instantaneous chemical reactions and the theory of electrolytic dissociation. J. Phys. Chem., 6, 1, 1902.

33. Nelson S. M., Pink R. C. Direct-current conductivity in solutions of some metal oleates in toluene. J. Chem. Soc., 4412, 1954.

34. Brook J. H. T., Matthews J. B. Iron and copper as catalysts in oxidation of hydrocarbon lubricating oils. Disc. Faraday Soc., 10, 298, 1951.

35. Martin E. P., Pink R. C. The solubility of zinc soaps in organic solvents. J. Chem. Soc., 1750, 1948.

36. Tughan V. D., Pink R. C. Peptisation and micelle size in solutions of some zinc soaps in toluene. J. Chem. Soc., 1804, 1951.

37. Nelson S. M., Pink R. C. The aggregation of metal soaps in toluene, iso-butyl alcohol and pyridine. J. Chem. Soc., 1744, 1952.

38. Ерофеев Б. В., Чирко А. Н. Кинетика инициированного окисления циклогексена до гидроперекиси. «Уч. зап. БГУ», вып. 20, 3, 1954.

39. George P., Robertson A. The liquid phase oxidation of hydrocarbons. Part. II. The free radical character of the heavy metal catalyzed oxidation. Trans. Faraday Soc., 42, 217, 1946.

40. Ерофеев Б. В., Чирко А. Н. Кинетика инициированного окисления α -пинена. «Уч. зап. БГУ», вып. 24, 3, 1955.

41. Березин И. В., Дзаптуев Б. Г., Казанская Н. Ф., Синопкина Л. Н., Эмануэль Н. М. Промежуточные реакции гидроперекиси циклогексана, циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана в стеклянном реакторе. ЖФХ, 31, 554, 1957.

42. Вартамян Л. С., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. О последовательности образования продуктов окисления *n*-декана. ЖФХ, 30, 862, 1956.

43. Эмануэль Н. М. Окисление жидких углеводородов, инициированное газовыми катализаторами в начальный период развития процесса. ЖФХ, 30, 847, 1956.

44. Эмануэль Н. М. Определяющая роль начального периода цепных жидкофазных реакций, инициированных газовыми катализаторами. ДАН СССР, 102, 559, 1955.

45. Эмануэль Н. М. Газовое инициирование процесса окисления сжиженного бутана при температурах, близких к критической. ДАН СССР, 110, 245, 1956.

46. Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. Окисление парафина, инициированное двуокисью азота. «Изв. АН СССР», ОХН, 274, 1957.

47. Березин И. В., Вагнер Г., Эмануэль Н. М. Окисление парафина, инициированное хлором в начальный период развития реакции. «Ж. прикл. хим.», 32, 173, 1959.

48. Блюмберг Э. А., Воронков В. Г., Эмануэль Н. М. Газовое инициирование озона в процессе окисления парафина. «Изв. АН СССР», ОХН, 25, 1959.

49. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Газовое инициирование дву-

окисью азота процесса окисления циклогексана в жидкой фазе. ЖФХ, 31, 1266, 1957.

50. Brand J. C. D. Kinetics of the oxidation of cyclohexane with nitrogen pentoxide. J. Amer. Chem. Soc., 77, 2703, 1955.

51. Топчиев А. В. Нитрование углеводородов и других органических соединений. Изд-во АН СССР, М., 1956.

52. Титов А. Н., Матвеева М. К. Механизм окисления и нитрования циклогексана азотной кислотой. ЖОХ, 23, 238, 1953.

53. Титов А. Н. Теория нитрования предельных углеводородов и их производных. ЖОХ, 16, 1896, 1946.



ГЛАВА VIII

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ В МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

§ 1. Связь между термохимическими и кинетическими величинами

Количественное описание сложной химической реакции, включающей в свой механизм ряд элементарных стадий с участием свободных радикалов, становится возможным в том случае, когда определены значения констант скоростей всех элементарных реакций. Такое детальное изучение механизма химического процесса хотя и возможно, но весьма трудоемко и проведено лишь для единичных реакций (например, для реакции окисления водорода). Поэтому большое значение приобретает оценка констант скоростей на основании данных о прочностях связей и теплот образования участвующих в реакции соединений. Эта оценка может быть проведена, причем удастся отдельно оценить предэкспоненциальный фактор и энергию активации.

При оценке энергии активации бимолекулярной свободно-радикальной реакции типа $R\cdot + R'H \rightarrow RH + R'\cdot$ широко используется соотношение Поляни — Семенова [1].

$$E = 11,5 - 0,25 |q| \text{ — для экзотермических реакций,}$$

$$E = 11,5 + 0,75 |q| \text{ — для эндотермических реакций.}$$

Здесь E — энергия активации в *ккал/моль*, q — тепловой эффект реакции. Тепловой эффект может быть найден, если известны теплоты образования соединений, участвующих в реак-

ции или энергии диссоциации разрываемой и образующейся связей. Если же известна энергия активации, то по уравнению Поляни — Семенова может быть найден тепловой эффект, а затем и энергия разрыва одной из участвующих в реакции связей, если известна энергия разрыва для другой.

Для оценки предэкспоненциального фактора обычно пользуются сравнениями константы изучаемой реакции с константами скоростей изученных реакций. Нередки, однако, случаи, когда оценка на основании аналогий вызывает затруднения. Для преодоления этих затруднений оказывается полезным полученное эмпирически соотношение, связывающее величину предэкспонента константы и энергии активации. Связь между энергией активации и предэкспонентом реакции устанавливалась многими авторами [2—4]. Если рассматривать ряд однотипных элементарных реакций (например, реакцию замещения $R^{\cdot} + R'H \rightarrow RH + R'^{\cdot}$), то, как правило, при возрастании или уменьшении энергии активации одновременно возрастает или соответственно уменьшается величина предэкспонента константы скорости. Таким образом, при изменениях энергии активации и предэкспонента они как бы компенсируют друг друга. Вследствие этого, например, увеличение константы скорости реакции, которое вызвано уменьшением энергии активаций, частично компенсируется соответствующим уменьшением предэкспоненциального фактора (табл. 21).

В табл. 21 приведены значения энергий активации и предэкспонентов констант скоростей распада некоторых гидроперекисей

Таблица 21

Значения энергий активации и предэкспонентов констант скоростей распада некоторых гидроперекисей

Радикал	Ккал/моль	Сек ⁻¹
<i>трет</i> -Бутил	39,0	1,2 · 10 ¹⁶
Циклогексил	34,0	1,2 · 10 ¹³
<i>трет</i> -1,4-Диметил-циклогексил	32,8	1,6 · 10 ¹³
Декалил	32,1	8,5 · 10 ¹³
<i>втор</i> -Децил	31,7	0,8 · 10 ¹²
Тетралил	29,0	1,3 · 10 ¹¹
α -Кумил	29,0	1,3 · 10 ¹¹
<i>n</i> -Октил	26,9	10 ¹⁰
2,4,4-Триметилпентил-2	26,9	10 ¹⁰

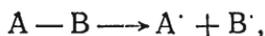
рекисей [5, 6]. Из этих данных отчетливо видно, что чем больше энергия активации, тем выше предэкспонент. Более подробный анализ данных о предэкспонентах констант и энергиях активации показал, что для данного типа элементарной реакции они связаны простым соотношением $\lg A = m + nE$ (A — предэкспонент, E — энергия активаций, m , n — постоянные [2, 4, 7]). Для распада гидроперекисей $m = -5,2$, $n = 0,56$ (A — выражено в сек^{-1} , E — в ккал/моль), для реакции перекисного радикала с молекулой углеводорода ($\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$) $m = 2,0$, $n = 0,5$ (A — в $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$, E — в ккал/моль). Это соотношение позволяет довольно точно оценивать предэкспоненциальный фактор константы скорости реакции, если известна ее энергия активации.

Рассмотренное соотношение между энергией активации и предэкспонентом оказывается весьма полезным при анализе кинетической схемы окисления углеводородов. Это связано с тем, что определение энергии активации, как правило, экспериментально намного проще определения предэкспонентов. Даже обычный кинетический анализ скоростей окисления углеводорода и накопления промежуточных продуктов позволяет найти значения энергий активации некоторых элементарных процессов. В тех случаях, когда значение энергии активации неизвестно, она, как уже указывалось, может быть оценена на основании соотношения Поляни — Семенова и использована затем для определения предэкспоненциального фактора. Естественно, это приводит к очень приближенным значениям, однако, если подробные сведения о реакции отсутствуют, даже такая оценка оказывается полезной.

§ 2. Теплоты образования компонентов реакции окисления циклогексана и энергии диссоциации связей

В табл. 22 приведены стандартные теплоты образования циклогексана и наиболее важных продуктов его окисления.

Большой интерес представляют теплоты образования свободных радикалов, непосредственно связанные с энергиями диссоциации связей. Если соединение $A-B$ диссоциирует на два свободных радикала по реакции



то энергия диссоциации D связи $A-B$ равна

$$D(A-B) = \Delta H(A\cdot) + \Delta H(B\cdot) - \Delta H(AB). \quad (\text{VIII}, 1)$$

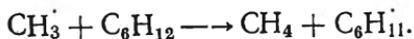
Стандартные теплоты образования циклогексана
и продуктов его окисления

Вещество	Агрегатное состояние	Ккал/моль	Ссылка на литературу
Циклогексан	газ	— 29,45	[8]
	жидкое	— 37,34	[8]
Гидроперекись циклогексила	газ	— 52,3	[9, 10]
	жидкое	— 65,3	[9]
Циклогексанол	газ	— 71,8	[9]
	жидкое	— 83,5	[9]
Циклогексанон	газ	— 56,4	[11]
	жидкое	— 68,1	[11]
Адипиновая кислота	твердое	—236,9	[12]
Глутаровая кислота	твердое	—229,34	[12]
Капроновая кислота	жидкое	—143,22	[12]
Муравьиная кислота	жидкое	— 99,45	[12]

Энергию диссоциации в ряде случаев можно найти экспериментально [13]; это позволяет затем находить теплоты образования свободных радикалов. Помимо этого, были предложены методы расчета как энергий диссоциации, так и теплот образования свободных радикалов. Для ряда простых свободных радикалов ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{NO}_2$) теплоты образования определены с достаточной точностью. Знание теплот образования соединений, участвующих в элементарной реакции, и энергий диссоциаций реагирующих связей позволяет практически во всех случаях находить тепловые эффекты и по ним судить о скорости соответствующих процессов.

Наибольший интерес для нашего случая представляют энергии диссоциации C—H-связи в циклогексане, O—H-связей в циклогексаноле и гидроперекиси циклогексила и O—O-связи в гидроперекиси циклогексила.

Циклогексан и циклогексильный радикал. Энергия диссоциации C—H-связи в циклогексане прямыми методами не была определена. Ее оценку можно произвести двумя способами. Первый основан на том, что энергия активации свободного метильного радикала с молекулой циклогексана составляет $8,3 \pm 0,2$ ккал [14]



Согласно уравнению Поляни — Семенова, имеем

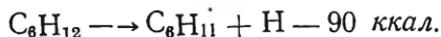
$$8,3 = 11 - 0,25q,$$

так как реакция экзотермическая.

Отсюда тепловой эффект этой реакции $q = 10,8$ ккал/моль. С другой стороны $q = D(\text{СН}_3\text{—Н}) - D(\text{С}_6\text{Н}_{11}\text{—Н})$, разности энергий диссоциаций связей в метане и циклогексане. Энергия диссоциации связи в метане определена с достаточной точностью и равна 101 ккал/моль [13]. Используя эту величину, находим, что энергия диссоциации $(\text{С}_6\text{Н}_{11}\text{—Н}) = 90$ ккал/моль.

Второй способ оценки энергии диссоциации состоит в использовании эмпирических формул [1]. Расчет по формуле, предложенной В. И. Веденевым [15], приводит к значению 90 ккал/моль, которое совпадает с вышеприведенным результатом.

Располагая значением энергии диссоциации СН-связи в циклогексане, найдем теплоту образования циклогексильного радикала



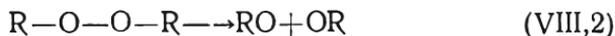
Теплота образования атома водорода известна с высокой степенью точности и равна 52,09 ккал/г · ат при 25° [16], $\Delta\text{H}(\text{С}_6\text{Н}_{12})$ приведена в табл. 22. Находим согласно (VIII, 1) $\Delta\text{H}(\text{С}_6\text{Н}_{11}\dot{\text{C}}) = 8,5$ ккал/моль. Значения для $D(\text{С}_6\text{Н}_{11}\text{—Н})$ и $\Delta\text{H}(\text{С}_6\text{Н}_{11}\dot{\text{C}})$ относятся к стандартному состоянию в газовой фазе.

Гидроперекись циклогексила, циклогексанол и кислородсодержащие радикалы.

В молекуле гидроперекиси циклогексила наибольший интерес представляют энергии диссоциации О—О- и ОН-связей. Распад гидроперекисей по О—О-связи приводит к образованию двух свободных радикалов и является поэтому процессом, обеспечивающим разветвления реакционных цепей в большинстве случаев окисления углеводородов. При окислении циклогексана распад гидроперекиси циклогексила также является в определенных условиях (например, при окислении в стеклянном реакторе) источником разветвления цепей. Помимо этого, прочность О—О-связи в известной степени характеризует собой стабильность молекулы гидроперекиси в целом.

Поэтому определению энергии диссоциации О—О-связи в перекисях и гидроперекисях было уделено большое внимание. Наиболее надежным путем для этого определения является нахождение энергии активации распада перекисей. При этом

необходимо принять меры к тому, чтобы процесс распада лимитировался реакцией



и не был осложнен побочными процессами.

Тепловой эффект равен разности энергий активации прямой и обратной реакции

$$q = E_{\text{обр}} - E_{\text{пр.}}$$

В тех случаях, когда при реакции образуются два свободных радикала, энергия активации обратной реакции (рекомбинация) близка к нулю [1]. Поэтому для случая распада перекисей по уравнению (VIII, 2) можно записать:

$$D(O-O) = -q = E_{\text{пр.}}$$

Условия, при которых скорость распада перекиси контролируется реакцией (VIII, 2), лучше всего достигаются в газовой фазе. В жидкой фазе на распад перекиси оказывают значительное влияние межмолекулярные силы, образование водородных связей между молекулами перекиси, примесь каталитически действующих веществ и т. д. Поэтому к оценке энергии диссоциации на основании опытов в жидкой фазе всегда нужно подходить особо осторожно.

Можно привести немного примеров, когда энергия активации распада перекиси или гидроперекиси действительно может быть отождествлена с энергией диссоциации O—O-связи. Для распада гидроперекиси циклогексила в двух работах [5, 17] получен совпадающий результат 34 ккал/моль. Эксперименты были выполнены с растворами гидроперекиси невысокой концентрации в циклогексане, распад протекал по первому порядку. Однако в силу указанных ограничений эту величину нельзя полагать равной энергии диссоциации O—O-связи. Лучше всего это можно продемонстрировать путем последовательного сопоставления энергий образования различных алкоксильных радикалов, знание которых почти непосредственно приводит к определению энергии диссоциации O—O-связи в перекисях и гидроперекисях. Для гидроперекисей, распадающихся по реакции



имеем

$$\Delta H(ROOH) = \Delta H(RO') + \Delta H(\cdot OH) - D(RO-OH). \quad (\text{VIII}, 3)$$

В последнее время найдено точное значение энергии диссоциации связи в свободном гидроксиле, оказавшееся равным 101,3 ккал/моль [18]. Используя эту величину, находим $\Delta H(\text{OH}\cdot) = 8,9$ ккал. Энергии образования свободных алкоксильных радикалов могут быть найдены различными путями. Критическое рассмотрение этого вопроса было проведено в работах Люфта [19], Грея и Вильямса [9, 20]. В этих работах для низших алкоксильных радикалов получены приблизительно совпадающие значения, как это видно из табл. 23.

Таблица 23

Теплоты образования свободных алкоксильных радикалов

Алкоксильный радикал	По Грею и Вильямсу		По Люфту	
	$\Delta H(\text{RO}\cdot)$, ккал/моль	$D(\text{RO}-\text{H})$, ккал/моль	$\Delta H(\text{RO}\cdot)$, ккал/моль	$D(\text{RO}-\text{H})$, ккал/моль
$\text{CH}_3\text{O}\cdot$	— 0,5	100	+ 2,5	102
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$	— 8,5	99	— 3,5	104
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$	—13,0	101	— 9,5	104
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}\cdot$	—15,0	100	—12,5	105
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	—17,0	103	—15	104
<i>трет.</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$	—25,0	104	—22	107

Если теперь, используя известные теплоты образования спиртов [9] и соответствующих алкоксильных радикалов, найти энергии диссоциации ОН-связи в спиртах, то можно получить значения, указанные в таблице. Из этих данных следует очень важный вывод: строение спирта слабо влияет на энергию диссоциации ОН-связи, она практически постоянна для всех спиртов и равна в среднем 101 ккал/моль (по Грею и Вильямсу) и 104 ккал/моль (по Люфту).

Найденные значения энергии диссоциации ОН-связи в спиртах дают возможность определить теплоту образования любого алкоксильного радикала, используя которую по уравнению (VIII, 3) нетрудно найти и энергию диссоциации О—О-связи в соответствующей гидроперекиси. Теплота образования циклогексанола при 25° в газовой фазе составляет 71,8 ккал/моль. Теплота образования свободного циклогексильного радикала равна

$$\Delta H(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot) = D(\text{RO}-\text{H}) - \Delta H(\text{H}\cdot) - 71,8 \text{ ккал/моль.}$$

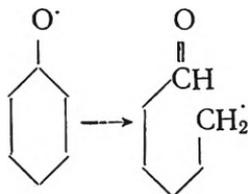
Это приводит к значению $\Delta H(C_6H_{11}O^{\cdot})$, равному -19 ккал/моль по Люфту и $-22,5$ ккал/моль по Грею и Вильямсу. С помощью этих величин получаем по уравнению (3) для газовой фазы:

$D(C_6H_{11}O-OH) = 42$ ккал/моль по Люфту и 39 ккал/моль по Грею и Вильямсу.

Как мы видим, эти величины близки друг к другу, но заметно отличаются от той, которая получена путем кинетических измерений. В основе этого различия могут лежать две причины. Во-первых, не исключено, что при распаде гидроперекиси циклогексила диссоциация $O-O$ -связи не является стадией, лимитирующей скорость процесса. Это может быть, например, следствием того, что распад гидроперекиси частично протекает как цепная реакция. Во-вторых, может сказываться межмолекулярное взаимодействие в жидкой фазе. При одной и той же температуре энергия диссоциации в газовой и жидкой фазах должна отличаться на разность теплот растворения исходного вещества и свободных радикалов, на которые оно распадается. Для случая гидроперекиси, одним из продуктов распада которой является сильно полярный гидроксильный радикал, следует ожидать, что теплота растворения продуктов распада будет выше, чем теплота растворения исходного вещества. Следствием этого явится уменьшение энергии диссоциации $O-O$ -связи. В настоящее время трудно сделать строго обоснованный выбор в пользу того или другого объяснения.

Найденные выше значения теплот образования и энергий диссоциации связей позволяют получить ряд ценных сведений о свободном радикале $C_6H_{11}O^{\cdot}$. При взаимодействии этого радикала с молекулой циклогексана происходит образование циклогексанола и циклогексильного радикала. При этом рвется связь CH в циклогексане и образуется OH -связь в спирте. Тепловой эффект этой реакции положителен и равен разности энергий диссоциации этих связей: $q=12$ ккал/моль (здесь и в дальнейшем будем считать, что энергия диссоциации OH -связи в спиртах равна в среднем 102 ккал/моль). Используя соотношение Поляни—Семенова, находим, что энергия активации этого процесса приблизительно составляет $8,5$ ккал/моль, т. е. относительно невелика. Это говорит о довольно высокой реакционной способности радикала $C_6H_{11}O^{\cdot}$.

Помимо этой реакции, радикал $C_6H_{11}O^{\cdot}$ может претерпевать изомеризацию



(VIII,4)

Для оценки теплового эффекта этой реакции нужно знать теплоту образования ω -радикала капронового альдегида. Оценим эту теплоту исходя из предположения, что энергия диссоциации СН-связи в метильной группе капронового альдегида та же, что и в метильной группе нормальных алканов, (~ 95 ккал/моль) [1, 15]. Теплота образования капронового альдегида составляет приблизительно 67 ккал/моль (по соотношению между теплосодержанием карбоновых кислот и их альдегидов [12]). Тогда ΔH (альдегидного радикала) = $-67,0 - \Delta H(\text{H}\cdot) + 95 = -23,6$ ккал/моль. Примем для теплоты образования циклогексильного радикала среднее значение 21,0 ккал/моль. Тогда тепловой эффект реакции (VIII, 4) $q = 23,6 - 21,0 = 2,6$ ккал/моль, т. е. реакция слабо экзотермична. Пользуясь соотношением Поляни—Семенова, оценим энергию активации этого процесса $E = 11,5 - 0,25 \cdot 2,6 \approx 11$ ккал/моль. Сопоставим скорость реакции радикала $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot$, приводящей к образованию циклогексанола (w_1) и скорость его изомеризации (w_2) при температуре 400° К.

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{10^{11} e^{-\frac{11000}{RT}} \cdot 9,3}{10^{13} e^{-\frac{11000}{RT}}} = 2,5.$$

Если положить, что стерический фактор для реакции $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot + \text{C}_6\text{H}_{12}$ приблизительно тот же, что и для реакции $\text{RO}_2 + \text{RH}$, т. е. $< 10^{-3}$, то $w_1 \ll w_2$ и практически подавляющее количество радикалов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}\cdot$ должно претерпевать изомеризацию с образованием в конечном итоге капроновой кислоты. Так как последней при окислении циклогексана образуется мало, то это указывает на относительно малую скорость радикального распада гидроперекиси циклогексила в реакции.

Рассмотрим теперь вопрос о прочности ОН-связи в гидроперекиси циклогексила. Для этой связи в гидроперекисях алкилов отсутствуют какие-либо сведения и единственным соединением, которое может быть использовано нами для суждений по аналогии, является перекись водорода. К счастью,

в настоящее время энергии связи, а также значения термодинамических функций этой перекиси установлены с достаточной точностью. Известна также энергия диссоциации ОН-связи в свободном радикале $\text{HO}_2\cdot$. В табл. 24 приведены величины, которые потребуются в дальнейшем.

Таблица 24

Теплоты образования кислородных соединений водорода и энергии диссоциации связей

Параметр	Агрегатное состояние	Ккал/моль	Ссылка на литературу
$\Delta H (\text{H}_2\text{O}_2)$	газ	-32,5	[21]
$\Delta H (\text{H}_2\text{O}_2)$	жидкость	-44,8	[21]
$\Delta H (\text{HO}_2)$	газ	5,4	
$D (\text{H} - \text{O}_2\text{H})$	газ	89,5	[22]
$D (\text{H} - \text{O}_2)$	газ	47	[22]
$D (\text{H} - \text{OH})$	газ	117,6	[18]
$D (\text{HO} - \text{OH})$	газ	50,4	[23]

Отрыв атома водорода в молекуле перекиси водорода требует значительно большей энергии, чем отрыв атома водорода в радикале $\text{H}-\text{O}-\text{O}\cdot$. Это связано с тем, что электронная пара связи $\text{H}-\text{O}_2$ в радикале сопряжена со свободным электроном при соседнем атоме кислорода. Постоянство энергии диссоциации ОН-связи в спиртах для представителей всего алифатического ряда показывает, что влияние алкильных радикалов на прочность этой связи практически не зависит от их строения. Совершенно очевидно, что такую же картину следует ожидать и для гидроперекисей различного строения, с той разницей, что влияние углеводородного радикала на ОН-связь в этом случае будет еще слабее.

В молекуле воды энергия диссоциации ОН-связи составляет 117,6 ккал. Переход к спиртам путем замены одного из атомов водорода на алкильный радикал понижает энергию диссоциации этой связи до 101—104 ккал/моль, т. е. в среднем на 12,7%. Следовательно, в случае гидроперекисей энергия диссоциации ОН-связи должна быть ниже, чем энергия диссоциации этой же связи в перекиси водорода. Так как ОН-связь и углеводородный радикал в этом случае разделены дополнительно еще одним атомом кислорода, ослабляющее влияние на ОН-связь радикала должно проявляться у гидроперекисей слабее, чем у спиртов. Как было показано В. И. Веденевым

[15], ослабление влияния метильных групп вдоль цепи углеродных атомов может быть приближенно описано экспоненциальной функцией, причем дополнительный атом уменьшает взаимодействие в 2,5 раза. Если мы примем эту степень ослабления и для атомов кислорода, то уменьшение энергии диссоциации ОН-связи в гидроперекисях должно составить 12,7% : 2,5 от энергии диссоциации ОН-связи в перекиси водорода, что приводит к значению энергии диссоциации, равному 85 ккал/моль. Это значение, по-видимому, занижено. Как будет видно из следующего параграфа, на основании кинетических данных энергии диссоциации ОН-связи гидроперекиси циклогексила следует приписать величину, среднюю между 85 и 89 ккал/моль.

Знание энергии диссоциации ОН-связи в гидроперекиси циклогексила позволяет найти теплоту образования свободного циклогексилпероксидного радикала. Величины теплот образования ряда свободных радикалов и энергии диссоциации связей сведены в табл. 25. Точность приведенных величин лежит, по-видимому, в пределах ± 3 ккал/моль.

Таблица 25

Теплоты образования свободных радикалов
и энергии диссоциации связей

Параметр	Значение при 298° и газобразном состоянии, ккал/моль
$\Delta H (C_6H_{11}\cdot)$	9
$\Delta H (C_6H_{11}O\cdot)$	от -19,5 до -22,5
$\Delta H (C_6H_{11}OO\cdot)$	-15
$D (C_6H_{11}O - OH)$	от 39 до 42
$D (C_6H_{11}OO - H)$	от 85 до 89
$D (C_6H_{11} - OOH)$	67

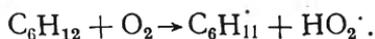
§ 3. Зарождение цепей в реакции окисления циклогексана

Рассмотренные в предыдущем параграфе энергии связей и теплоты образования относятся к газовому состоянию веществ и радикалов. Для большинства веществ, находящихся в жидком состоянии, эти значения неизвестны, так как отсутствуют необходимые данные по теплотам растворения свободных радикалов. Тем не менее использование этих величин оказывается полезным при рассмотрении элементарных актов, протекающих в жидкой фазе, так как относительная реакционная спо-

способность веществ при переходе от газового к жидкому состоянию качественно остается прежней.

Цепная реакция окисления циклогексана начинается с зарождения в системе свободных радикалов. Первоначально считалось, что это может происходить вследствие гомолитической диссоциации одной из связей молекулы циклогексана. Так как, однако, прочность этих связей велика (в циклогексане $\text{C-H} \sim 90$ ккал; $\text{C-C} \sim 76$ ккал), то и энергия активации такого процесса будет слишком большой, чтобы могла получиться достаточная скорость зарождения.

В литературе принято, что при жидкофазном окислении углеводородов зарождение цепей осуществляется следующим путем [24] (на примере C_6H_{12}):



Тепловой эффект этой реакции

$$q = \Delta\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{11}\dot{}) - \Delta\text{H}(\text{HO}_2\dot{}) = -44 \text{ ккал/моль},$$

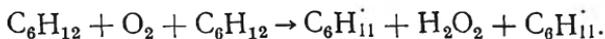
т. е. она довольно сильно эндотермична.

Энергия активации обратной реакции должна быть того же порядка, что и в реакциях диспропорционирования свободных радикалов, т. е. $0-4$ ккал/моль [1]. Примем для прямой реакции наименьшую возможную энергию активации — 44 ккал/моль. Бимолекулярные реакции такого типа имеют, как правило, предэкспоненциальный фактор, равный $10^{-10} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, и стерический фактор — около 10^{-3} . При 140° и давлении воздуха 30 ат получим следующую скорость зарождения:

$$\omega_0 = 10^{-13} \exp\left(\frac{-44000}{RT}\right) [\text{C}_6\text{H}_{12}][\text{O}_2] = 2 \cdot 10^6 \text{ радикал/см}^3 \cdot \text{сек}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_{12}] = 5,7 \cdot 10^{21} \text{ молекул/см}^3, \quad [\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{19} \text{ молекул/см}^3.$$

В последнее время была предложена другая элементарная реакция зарождения цепей [25]:



Тепловой эффект

$$q = 2\Delta\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{12}) - 2\Delta\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{11}\dot{}) - \Delta\text{H}(\text{H}_2\text{O}_2) = -44 \text{ ккал/моль},$$

т. е. тот же, что и у рассмотренной выше реакции. Энергия активации обратной реакции также, по-видимому, невелика, поэтому можно считать, что нижний предел энергии актива-

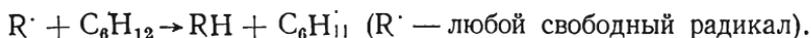
ции прямой реакции равен ее тепловому эффекту, т. е. 44 ккал/моль. Тройные соударения при окислении циклогексана происходят приблизительно столь же часто, как и двойные. Поэтому вторая реакция должна иметь такую же скорость, как и первая. Следовательно, общую скорость зарождения радикалов можно положить равной $4 \cdot 10^6$ радикал/см³·сек. На опыте при 140° наблюдается значительно большая величина:

$$\omega_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ радикал/см}^3 \cdot \text{сек} [26].$$

По-видимому, это связано с наличием в циклогексане небольших примесей веществ, способствующих образованию свободных радикалов, а также с каталитическим действием стенок реактора, облегчающем протекание рассмотренных выше реакций.

§ 4. Реакция продолжения цепей

При зарождении образуются различные свободные радикалы (в рассмотренных выше примерах $C_6H_{11}^{\cdot}$ и HO_2^{\cdot}). Так как концентрация циклогексана высока, то все эти радикалы в конечном итоге превращаются в радикалы $C_6H_{11}^{\cdot}$, которые затем реагируют с кислородом:



Развитие цепей окисления идет путем чередования элементарных реакций (1) и (2). Тепловой эффект первой реакции положителен:

$$q_1 = \Delta H (C_6H_{11}^{\cdot}) - \Delta H (C_6H_{11}OO^{\cdot}) = 24 \text{ ккал/моль}.$$

Вторая реакция слабо эндотермична (считая, что $D(C_6H_{11}OO-H) = 89$ ккал/моль

$$q_2 = D(C_6H_{11}OO-H) - D(C_6H_{11}-H) = -1 \text{ ккал/моль}.$$

Суммарный эффект положителен

$$q_1 + q_2 = 23 \text{ ккал/моль}.$$

Полученные значения тепловых эффектов справедливы только для газовой фазы. Для жидкой фазы известно экспери-

ментальное значение теплового эффекта для стандартных условий $(q_1 + q_2)_{\text{жидк}} = 28 \text{ ккал/моль}$ [10]. Как мы видим, полученная расчетом величина теплового эффекта для газовой фазы и найденная на опыте для жидкой фазы — близки. Этот пример показывает, что энергетические соотношения, получаемые расчетом для газовой фазы, могут быть использованы для оценки энергетики реакций, протекающих в жидкой фазе.

Реакция (1) протекает практически без энергии активации [1, 27]. Численное значение константы скорости этой реакции для циклогексана неизвестно. Для тетралина константа скорости аналогичной реакции равна $10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ [6]. В первом приближении можно положить, что для реакции окисления циклогексана $k_1 = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Реакция (2) требует для своего протекания значительной энергии активации, величину которой можно приблизительно оценить на основании соотношения Поляни—Семенова: $E_2 = 11,5 + 0,75q_2$. Если использовать значение энергии диссоциации ОН-связи в гидроперекиси циклогексила, равное 85 ккал/моль , то получим $E_2 = 15 \text{ ккал/моль}$; если считать $D(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}-\text{H}) = 89 \text{ ккал/моль}$, то $E_2 = 12 \text{ ккал/моль}$. Экспериментальная оценка величины E_2 может быть сделана на основании уравнения (IV, 12) и данных по энергии активации коэффициента трансформации кинетических кривых гидроперекиси циклогексила. Расчет дает значение $E_2 = 12 \text{ ккал/моль}$. Примем $E_2 = 13 \text{ ккал/моль}$.

Располагая значением E_2 и используя зависимость между энергией активации и предэкспонентом [7], находим, что последний равен

$$A_2 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}, \text{ что дает при } 140^\circ$$

$$k_2 = 5 \cdot 10^{-13} \exp - \frac{13000}{RT} = 5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Нетрудно видеть, что $k_2 \ll k_1$. Это ведет к тому, что в реакции окисления циклогексана концентрация радикалов $\text{C}_6\text{H}_{11}^{\cdot}$ много меньше концентрации перекисных радикалов. Действительно, при длинных цепях скорости реакций (1) и (2) равны

$$k_1 [\text{C}_6\text{H}_{11}^{\cdot}][\text{O}_2] = k_2 [\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^{\cdot}][\text{C}_6\text{H}_{12}].$$

Отсюда находим

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^{\cdot}]}{[\text{C}_6\text{H}_{11}^{\cdot}]} = \frac{k_1 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{C}_6\text{H}_{12}]} = \frac{10^{-13} \cdot 3 \cdot 10^{19}}{5 \cdot 10^{-20} \cdot 5,7 \cdot 10^{21}} = 10^4.$$

§ 5. Реакция разветвления цепей

По мере протекания реакции окисления циклогексана скорость зарождения цепей неуклонно растет. Это происходит потому, что стабильные кислородсодержащие продукты окисления вступают в различные реакции, в результате которых образуются свободные радикалы, начинающие новые цепи окисления.

В большинстве изученных случаев окисления углеводородов вырожденные разветвления происходят путем гомолитического распада гидроперекисей. Порядок этой реакции определяет зависимость общей скорости окисления от концентрации гидроперекиси [6]. Если распад идет по первому порядку, то скорость окисления пропорциональна квадратному корню из концентрации гидроперекиси, если же распад второго порядка, то скорость окисления пропорциональна первой степени концентрации гидроперекиси (при квадратичном обрыве).

При окислении циклогексана в стеклянном реакторе в начальный период реакции ее скорость пропорциональна квадратному корню из концентрации гидроперекиси [28]. Затем с ростом концентраций промежуточных продуктов наступает такой период, когда скорость реакции увеличивается настолько сильно, что ее изменение не может быть описано простой зависимостью. Этот период недолог и после него скорость реакции становится пропорциональной первой степени концентрации гидроперекиси. Эти факты, а также ряд данных, полученных при окислении других углеводородов [6], указывают на то, что при окислении в стеклянном реакторе источником разветвлений является распад гидроперекиси циклогексана, протекающий вначале по первому, а затем, по-видимому, по второму порядку.

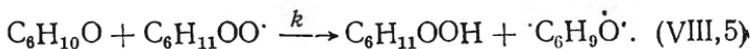
По-иному происходит разветвление цепей при окислении циклогексана в стальных реакторах. В этом случае добавки гидроперекиси циклогексана не оказывают существенного ускоряющего действия и не ликвидируют периода самоускорения. Это свидетельствует о том, что гидроперекись циклогексана не является тем веществом, реакции которого обеспечивают основную массу разветвлений реакционных цепей.

Значительно сильнее на окисление циклогексана влияют добавки циклогексанона и альдегидов. Если концентрация циклогексанона после его добавления достигает предельной величины, то скорость реакции становится равной максимальной скорости процесса окисления без добавок (гл. IV, § 3).

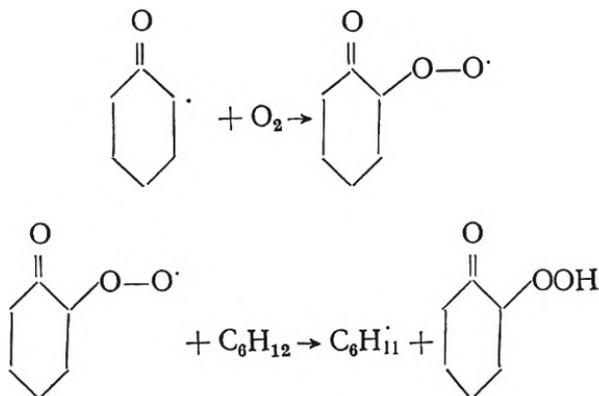
На этом основании можно считать, что циклогексанону принадлежит ведущая роль в создании разветвлений при окислении циклогексана в стальном реакторе.

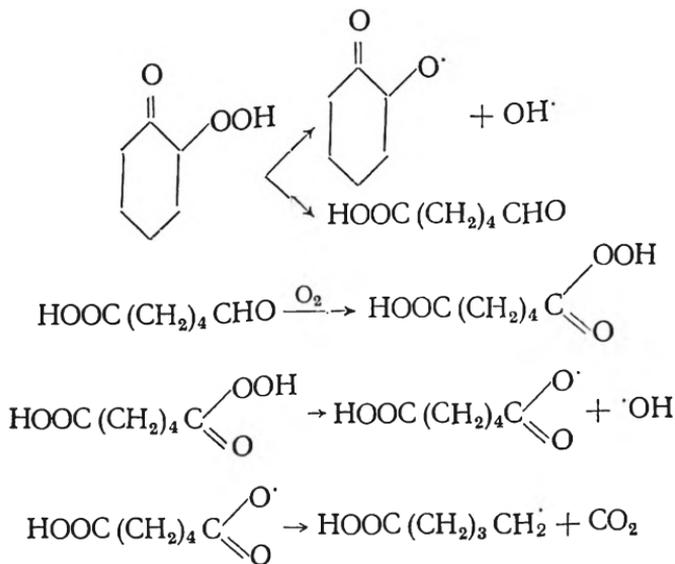
Механизм разветвления с участием циклогексанона может быть различным. У циклогексанона α -СН-связи заметно слабее, чем в циклогексане. Поэтому можно допустить, что высокую скорость образования свободных радикалов обеспечивает би- или тримолекулярный процесс взаимодействия циклогексанона с кислородом, рассмотренный нами в § 3 этой главы применительно к циклогексану. Опыт, однако, отвергает эту возможность. Если методом ингибирования измерить скорость разветвления в смесях циклогексанона и циклогексана, вводя ингибитор до начала реакции, то она окажется намного ниже, чем в реакции, идущей при соответствующих концентрациях циклогексанона. В идущей реакции скорость разветвления растет с увеличением концентрации циклогексанона. Из этих фактов следует, что в реакции разветвления непосредственное участие принимает не сам циклогексанон, а продукты его окисления. Этими продуктами могут быть α -гидроперекись циклогексанона и гемперадипиновая кислота.

Скорость окисления циклогексанона контролируется элементарной реакцией взаимодействия перекисного радикала с молекулой кетона



Вслед за этой реакцией происходит ряд быстрых свободно-радикальных процессов, приводящих к образованию новых свободных радикалов





В результате этих реакций взамен одного израсходованного радикала $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}\cdot$ образуются три новых ($\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$; $\text{HOOC(CH}_2)_3\text{CH}_2\cdot$; $\cdot\text{OH}$). Все они

в конечном итоге дают радикалы $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot$, продолжающие старую и начинающие две новые цепи окисления. Так как и α -гидроперекись циклогексанона и гемперадипиновая кислота могут претерпевать ряд превращений, не приводящих к образованию свободных радикалов, то в общем случае выход свободных радикалов в результате окисления циклогексанона меньше трех, но всегда больше единицы ($1 < \varphi < 3$).

Рассмотрим случай, когда разветвления происходят с преимущественным участием одного из лабильных продуктов, образующихся при окислении циклогексанона, обозначив его через Р. Тогда скорость разветвления

$$w_{\text{разв}} = k_{\text{разв}} [\text{P}].$$

Для скорости накопления Р можно написать следующее уравнение:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}][\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}\cdot] - k_m [\text{P}], \quad (\text{VIII},6)$$

где k_M — константа скорости расходования P. Тогда в условиях стационарности ($\frac{d[P]}{dt} = 0$), когда скорость разветвления цепей равна скорости обрыва

$$[C_6H_{11}OO\cdot] = \sqrt{\frac{k_{\text{разв}} [P]}{k_{\text{обр}}}}$$

С учетом чего из (VIII,6) получим

$$[P] = \frac{k^2 k_{\text{разв}}}{k_{\text{обр}} k_M^2} [C_6H_{10}O]^2.$$

Отсюда в развившейся реакции окисления

$$\omega_{\text{разв}} = \frac{k^2 k_{\text{разв}}^2}{k_{\text{обр}} k_M^2} [C_6H_{10}O]^2; \quad [C_6H_{11}OO\cdot] = \frac{k k_{\text{разв}}}{k_{\text{обр}} k_M} [C_6H_{10}O].$$

Скорость окисления циклогексанона выразится теперь следующим образом:

$$\omega_{\text{окисл}} = k [ROO\cdot] [C_6H_{10}O] = \frac{k^2 k_{\text{разв}}}{k_{\text{обр}} k_M} [C_6H_{10}O]^2 = k_{\text{окисл}} [C_6H_{10}O]^2.$$

Как мы видели раньше (гл. VI, § 5), окисление циклогексанона в среде окисляющегося циклогексана действительно описывается уравнением второго порядка. Это подтверждает рассмотренный механизм разветвлений реакционных цепей при окислении циклогексана в стальном реакторе.

Остается выяснить вопрос о причинах различия механизма разветвлений в случае стеклянного и стального реакторов. Естественно полагать, что на процесс окисления циклогексанона в среде окисляющегося циклогексана материал стенки реактора не влияет, так как элементарная реакция (VIII, 5), определяющая скорость этого процесса, протекает гомогенно. Поэтому причину различия в действии стенок следует искать среди тех реакций гидроперекиси циклогексила и продуктов окисления циклогексанона, которые могут протекать гетерогенным путем. Как мы видели (гл. VI, § 3), в процессе окисления циклогексана в стальных сосудах гидроперекись циклогексила распадается значительно быстрее, чем при окислении в стеклянном реакторе. Следствием этого является существенное понижение концентрации гидроперекиси в первом случае, что приводит к уменьшению скорости разветвления за счет мономолекулярного распада гидроперекиси. Однако только сниже-

нием скорости гомолитического распада нельзя объяснить рассматриваемое различие в скорости разветвления. Если не допустить специфического действия металлической стенки на реакции продуктов окисления циклогексанона, то остается непонятным, почему в случае стеклянного реактора участие циклогексанона в реакции разветвления столь незначительно. По-видимому, один из продуктов окисления циклогексанона, например его α -гидроперекись, может на металлической стенке претерпевать быстрое превращение в другой продукт (например, адипиновый полуальдегид), который затем принимает участие в реакции разветвления цепей, также облегчаемой металлической стенкой. В результате разветвление, вследствие гомолитического распада гидроперекиси циклогексанола, приобретает в случае стального реактора второстепенное значение (по оценке оно составляет от 10 до 20% от общей скорости разветвлений).

Как мы видим, установившееся в литературе представление, что при жидкофазном окислении углеводородов разветвления осуществляются только в результате распада первично образующихся гидроперекисей, нуждается для ряда случаев в уточнениях. Можно принять за общее правило то, что, если по тем или иным причинам концентрация первично образующейся гидроперекиси невелика, следует ожидать увеличения роли в реакциях разветвления гидроперекисей, образующихся за счет окисления вторичных продуктов реакции.

§ 6. Реакция обрыва цепей

Реакция обрыва цепей представляет собой элементарный процесс взаимного насыщения валентностей двух свободных радикалов, ведущих реакционные цепи, и может происходить как гомогенным, так и гетерогенным путем. В случае жидкофазного окисления обрыв осуществляется в основном в результате квадратичной гибели в объеме двух перекисных радикалов, концентрация которых сильно превышает концентрации остальных свободных радикалов. При малых давлениях кислорода, когда реакция $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$ протекает с невысокой скоростью, возможно участие в обрыве также радикалов R^{\cdot} [6].

В результате взаимодействия двух перекисных радикалов, как правило, образуются две или три стабильных молекулы, из которых одна — молекула кислорода. В связи с этим в дальнейшем для обозначения реакций обрыва будем пользоваться термином «диспропорционирование» перекисных ради-

калов. Сведения о механизме этих реакций ограничены, однако некоторые примеры, рассмотренные в литературе более подробно, позволяют получить представление о главных особенностях, свойственных этим реакциям.

Реакции диспропорционирования перекисных радикалов как по величине констант скоростей, так и по характеру образующихся продуктов могут быть разделены на два главных типа. К первому следует отнести реакции с участием хотя бы одного радикала вторичного строения, ко второму — реакции третичных радикалов. Реакции первичных перекисных радикалов не играют при жидкофазном окислении углеводородов заметной роли. Это связано с трудностями их образования вследствие относительно высокой прочности первичных СН-связей.

Реакции диспропорционирования перекисных радикалов имеют энергию активации, в большинстве случаев близкую к нулю. Лишь для отдельных радикалов энергия активации этой реакции достигает 2 ккал/моль. В табл. 26 приведены значения констант скорости реакции диспропорционирования для ряда перекисных радикалов. Как мы видим, константа для радикалов алкилароматического ряда, имеющих вторичное расположение О—О-группы (этилбензол, тетралин), приблизительно на три порядка выше, чем для радикалов с О—О-группой у третичного кислорода (кумол).

Таблица 26

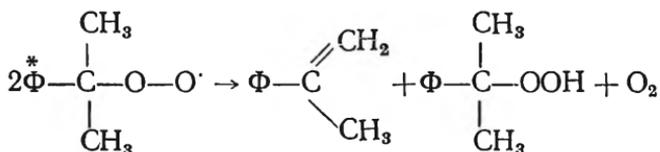
Константы рекомбинации перекисных радикалов

Соединение, образующее радикал	Температура, °С	Константа, $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$	Ссылка на литературу
Кумол	50	$2,8 \cdot 10^4$	
	65	$3,3 \cdot 10^4$	[29]
2, 4, 6-Триметилгептан	50	$3 \cdot 10^5$	[30]
Этилбензол	70	$2,2 \cdot 10^7$	[31]
Тетралин	25	$(2,2-4,1) 10^7$	[6]
Циклогексен	15	10^6	[6]
Метилциклогексен	15	$0,5 \cdot 10^6$	[32]
Дигидромирцен	15	$0,65 \cdot 10^6$	[32]
Октен-1	25	$0,3 \cdot 10^6$	[33]
Дигеранил	25	$0,2 \cdot 10^6$	[33]
Перекисный радикал из кумола + перекисный радикал из тетралина	50	$6 \cdot 10^6$	[34]

Константа скорости диспропорционирования радикалов, образующихся при окислении 2,4,6-триметилгептана, имеющего три третичных атома углерода, близка к константе для кумола. Так же близки между собой константы скоростей для перекисных радикалов, возникающих при окислении олефинов. Несмотря на ограниченное число примеров, можно сделать вывод, что константы скорости диспропорционирования радикалов, имеющих сходство в конфигурации атома углерода, несущего на себе перекисную группировку, близки.

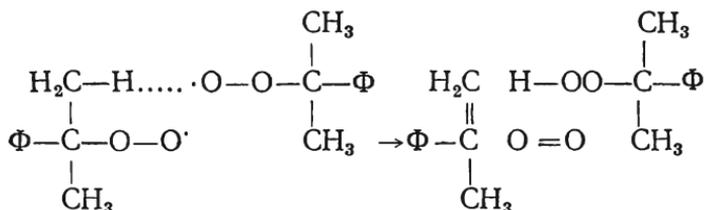
Рассмотренные реакции по величине констант могут быть разбиты на три группы: а) радикалы третичного строения, независимо от характера углеводородного остатка; б) вторичные радикалы алкилароматического ряда; в) вторичные радикалы олефинового ряда. Внутри каждой такой группы константы скорости диспропорционирования близки между собой. К сожалению, отсутствуют данные о скорости диспропорционирования вторичных перекисных радикалов алифатического ряда. Тот факт, что константы скорости диспропорционирования третичных алифатических и алкилароматических перекисных радикалов близки, позволяет по величине констант отнести вторичные радикалы во вторую группу.

Постоянство констант скорости в каждой группе указывает на существование общего механизма, свойственного реакциям диспропорционирования пероксирадикалов каждой данной группы. Механизм реакции диспропорционирования третичных пероксирадикалов был довольно подробно изучен на примере кумилпероксирадикалов. Наиболее достоверной можно считать следующую схему [35, 36]:



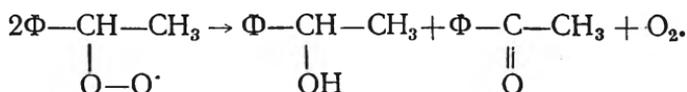
Диспропорционирование кумилпероксирадикалов сопряжено с довольно серьезной перестройкой связей в реагирующих частицах и, как можно предположить, протекает через образование активированного комплекса, подобного тому, который образуется в процессе отрыва свободным радикалом атома водорода в насыщенной молекуле

* Ф — фенильный радикал — C₆H₅.

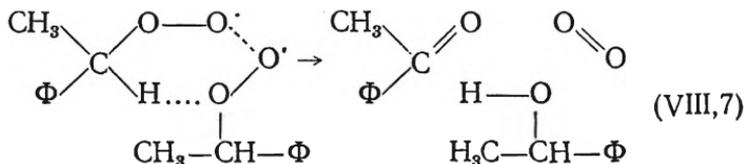


Для такого рода реакций характерен малый стерический фактор, равный приблизительно 10^{-3} — 10^{-6} . Это приводит к тому, что константа скорости реакции диспропорционирования свободных третичных пероксирадикалов является относительно небольшой величиной.

Диспропорционирование вторичных пероксирадикалов изучено на примере α -фенилэтилпероксидных радикалов, образующихся при окислении этилбензола [36]. В результате взаимодействия этих радикалов помимо молекулы кислорода образуется молекула 2-фенилэтанола и ацетофенона:



Автор исследования приводит убедительные доводы, что реакция протекает через легко образующийся активированный комплекс следующего строения:



Для реакции образования такого активированного комплекса следует ожидать стерического фактора, равного 10^{-1} — 10^{-3} . Это приведет к более высокому значению константы скорости диспропорционирования вторичных пероксирадикалов, чем для радикалов третичного строения. Данные о механизме и величинах константы скоростей для реакций квадратичной гибели вторичных алифатических пероксирадикалов отсутствуют. Учитывая, что для этих радикалов полностью сохраняется возможность образования активированного комплекса типа (VIII, 7), можно считать механизм их гибели идентичным механизму диспропорционирования вторичных пероксирадикалов алкилароматического ряда. В результате реакции обра-

зуются спирт и кетон в эквивалентных количествах. Рассмотренная схема справедлива также и для циклогексилпероксидных радикалов, дающих при своем диспропорционировании циклогексанон и циклогексанол.

Величина константы скорости диспропорционирования циклогексилпероксидных радикалов экспериментально не определялась. Ее оценка может быть произведена следующим образом. Из опытов по ингибированному окислению циклогексана [26] известно отношение константы скорости продолжения цепи к корню квадратному из константы скорости реакции диспропорционирования циклогексилпероксидных радикалов (при 140°):

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_4}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{сек}^{-\frac{1}{2}}.$$

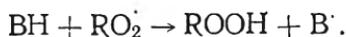
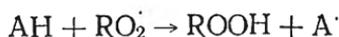
Выше (см. § 4 этой главы) было найдено, что при 140° $k_2 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$. Из этих данных находим $k_4 = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1} = 8 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$. Полученное значение для k_4 близко к величине для константы скорости диспропорционирования α -фенилэтилпероксидных и тетралилпероксидных радикалов. Это совпадение подтверждает общность механизма диспропорционирования вторичных пероксидных радикалов.

§ 7. Элементарные реакции продолжения цепей с участием промежуточных продуктов и изменение состава свободных радикалов в ходе реакции окисления циклогексана

По мере протекания реакции окисления циклогексана свободные циклогексилпероксидные радикалы, ведущие цепи окисления, начинают, помимо молекул циклогексана, все чаще взаимодействовать с молекулами промежуточных продуктов. Доля этих реакций растет с ростом концентраций промежуточных продуктов. При определенной глубине превращения их скорость может сравняться со скоростью реакций, протекающих с участием молекул циклогексана, и даже превысить ее. Механизм этих процессов был рассмотрен ранее, поэтому в настоящем параграфе будет обсужден только вопрос о скорости элементарных реакций перекисных радикалов с молекулами промежуточных соединений, идущих с отрывом атомов водорода. Эти реакции определяют скорость окисления промежуточных соединений, так как дальнейшие элементарные акты происходят с высокими скоростями и не влияют поэтому

на скорость окисления промежуточного вещества. Относительная скорость элементарных реакций с участием промежуточных продуктов определяется в основном двумя факторами: концентрацией этих соединений и их относительной реакционной способностью. Среди продуктов окисления циклогексанон и циклогексанол имеют наибольшую концентрацию, поэтому реакции перекисных радикалов с этими веществами проходят с высокими скоростями. Высокая скорость присуща взаимодействию циклогексилпероксидного радикала с молекулой адипинового моноальдегида, малая концентрация которого компенсируется его высокой реакционной способностью. Оценка абсолютных значений констант скоростей этих реакций затруднительна, так как отсутствуют данные об энергетике разрываемых в реакции α -СН-связей промежуточных продуктов.

Более доступно определение относительных величин констант скоростей элементарных реакций. Рассмотрим реакции двух веществ АН и ВН, проходящие с радикалами RO_2^\cdot по одной и той же схеме:



Скорость расщедования этих веществ

$$w_A = k_A [\text{АН}][\text{ROO}^\cdot]$$

и

$$w_B = k_B [\text{ВН}][\text{ROO}^\cdot]$$

Так как в первой и второй реакциях концентрации радикалов ROO^\cdot одинаковы (одна и та же система), то отношение скоростей равно

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{k_A [\text{АН}]}{k_B [\text{ВН}]}$$

Отсюда получаем

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{w_A [\text{ВН}]}{w_B [\text{АН}]} \quad (\text{VIII}, 8)$$

Уравнение (VIII, 8) характеризует собой относительную реакционную способность веществ АН и ВН в реакциях с одним и тем же свободным радикалом.

Используем уравнение (VIII, 8) для определения относительной реакционной способности циклогексана, циклогексанола и циклогексанона. В табл. 27 представлены значения кон-

Скорости превращения циклогексана, циклогексанона и циклогексанола при окислении в стеклянном реакторе

Время после начала реакции	Циклогексан		Циклогексанон		Циклогексанол	
	Концентрация, моль/л	Скорость, моль/л·ч	Концентрация, моль/л	Скорость, моль/л·ч	Концентрация, моль/л	Скорость, моль/л·ч
2 ч 30 мин	8,47	0,585	0,253	0,506	0,183	0,274
2 ч 45 мин	8,36	0,415	0,143	0,232	0,133	0,200
3 ч 15 мин	8,18	0,33	0,072	0,089	0,064	0,078
4 ч	7,93	0,24	0,038	0,031	0,029	0,017

центраций и скоростей расходования этих веществ при окислении в стеклянном реакторе (155°, 9 ат, 60% O₂), определенные при помощи метода меченых атомов [28]. В табл. 28 приведены значения констант отрыва атомов водорода от молекул циклогексанола и циклогексанона перекисным радикалом, отнесенные к аналогичной константе для циклогексана.

Как видно из данных табл. 28, общая реакционная способность молекул циклогексанона и циклогексанола приблизительно одинакова (у последнего несколько ниже) и значительно превосходит общую реакционную способность молекулы циклогексана. Вследствие этого при окислении циклогексана концентрации циклогексанона и циклогексанола не могут достигать высоких значений. Молекулы циклогексана, циклогексанона и циклогексанола имеют различное число атомов водорода, которые могут вступать в реакцию с перекисным радикалом. Поэтому величины констант скоростей, отнесенные к одной C—H-свя-

Таблица 28

Относительная реакционная способность циклогексана, циклогексанона и циклогексанола при окислении*

Время после начала реакции	$\frac{k_{\text{ц-ол}}}{k_{\text{ц-ан}}}$	$\frac{k_{\text{ц-он}}}{k_{\text{ц-ан}}}$
	2 ч 30 мин	22
2 ч 45 мин	30	32,5
3 ч 15 мин	30,5	31,0
4 ч	19,5	27,5
Среднее	25	30

* $k_{\text{ц-ан}} - k_{\text{циклогексан}}; k_{\text{ц-ол}} - k_{\text{циклогексанон}}; k_{\text{ц-он}} - k_{\text{циклогексанол}}$

зи, будут отличаться от тех, которые приведены в табл. 28. Молекулы циклогексана имеют 12 реакционноспособных атомов водорода, циклогексанона — 4, циклогексанола — 1. Следовательно,

$$k_{\text{ц-ан}} = 12k_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}; \quad k_{\text{ц-он}} = 4k_{\text{ц-он}}^{\text{H}}; \quad k_{\text{ц-ол}} = k_{\text{ц-ол}}^{\text{H}},$$

где индексом Н обозначены константы скоростей, отнесенные к одной С—Н-связи. Используя данные таблицы, получаем

$$\frac{k_{\text{ц-ол}}^{\text{H}}}{k_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}} = 300; \quad \frac{k_{\text{ц-он}}^{\text{H}}}{k_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}} = 90.$$

Таким образом, мы видим, что спиртовая и кетонная группы сильно увеличивают реакционную способность атомов водорода в α -положении. Для константы отрыва перекисным радикалом атома водорода от молекулы циклогексана $E_{\text{ц-ан}} = 13\,000$ кал. Кроме того, нам известно, что $E_{\text{ц-ан}} - E_{\text{ц-он}} = 5000$ кал (см. гл. IV, § 2 и 6). Поэтому при 155°

$$\frac{k_{\text{ц-он}}^{\text{H}}}{k_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}} = \frac{A_{\text{ц-он}}^{\text{H}}}{A_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}} e^{\frac{5000}{856}} = 90.$$

Откуда отношение предэкспонентов

$$\frac{A_{\text{ц-он}}^{\text{H}}}{A_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}} = 0,26.$$

Так как $A_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}$ равен $1/12$ предэкспонента константы скорости для молекулы циклогексана в целом ($5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$; см. § 4 этой главы), то

$$k_{\text{ц-он}}^{\text{H}} = 1,1 \cdot 10^{-14} e^{-\frac{8000}{RT}} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1} = 6,6 \cdot 10^6 e^{-\frac{8000}{RT}} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Это в расчете на молекулы кетона и углеводорода в целом дает

$$k_{\text{ц-он}} = 4,4 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{-8000}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$\frac{k_{\text{ц-он}}}{k_{\text{ц-ан}}} = 0,088 e^{\frac{5000}{RT}}.$$

Полагая для $k_{\text{ц-ол}}^{\text{H}}$ предэкспонент тот же, что и для $k_{\text{ц-он}}^{\text{H}}$, получаем

$$\frac{k_{\text{ц-ол}}^{\text{H}}}{k_{\text{ц-ан}}^{\text{H}}} = 0,26e^{-\frac{E_{\text{ц-ол}} - 13000}{56}} = 300.$$

Так как молекула циклогексанола имеет один реакционноспособный атом водорода, то имеем

$$k_{\text{ц-ол}}^{\text{H}} = k_{\text{ц-ол}} = 1,1 \cdot 10^{-14} e^{-\frac{7000}{RT}} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1} = 6,6 \cdot 10^6 e^{-\frac{7000}{RT}} \text{ моль}^{-1} / \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Свободные радикалы, образовавшиеся из циклогексанола и циклогексанона, по рассмотренным выше реакциям взаимодействуют с кислородом, образуя соответствующие перекисные радикалы (см. гл. VI, § 4, 5). Естественно, что свойства этих свободных радикалов, а также перекисных радикалов, образующихся из других промежуточных соединений, будут иными, чем у циклогексилпероксидных радикалов. В частности, иной будет их реакционная способность.

Каждый радикал R_i реагирует с RH с константой скорости k_i (продолжение цепи), а с радикалом R_j — с константой скорости рекомбинации k_{ij} . Если в реакции присутствует только один вид радикалов R_1 , то скорость реакции

$$\omega = \frac{k_1}{\sqrt{k_{11}}} [\text{RH}] \sqrt{\omega_0},$$

где ω_0 — скорость зарождения цепей; $\frac{k_1}{\sqrt{k_{11}}}$ остается постоянным в ходе всей реакции.

Если реакция протекает при участии n видов свободных радикалов, ω будет зависеть как от ω_0 , так и от состава этих радикалов; с изменением состава ω будет меняться в ходе реакции. Найдем общий вид функциональной зависимости ω от состава радикалов. Обозначим общую концентрацию радикалов через $[\text{R}\cdot]$, тогда $\frac{[\text{R}_i]}{[\text{R}\cdot]} = r_i$ доля радикалов i -го вида в смеси

$$\omega = \sum k_i [\text{R}_i] [\text{RH}] = [\text{R}\cdot] [\text{RH}] \sum k_i r_i$$

и, как нетрудно видеть, ω будет зависеть от k_i и r_i . Однако состав радикалов будет влиять не только на скорость продолжения цепи, но и на общую концентрацию радикалов, из-

меняя скорость гибели их по реакции рекомбинации. При стационарном режиме реакции

$$\omega_0 = \sum k_{ij} [R_i][R_j] = [R]^2 \sum k_{ij} r_i r_j$$

$$[R] = \sqrt{\frac{\omega_0}{\sum k_{ij} r_i r_j}}$$

$$\omega = \frac{\sum k_i r_i}{\sqrt{\sum k_{ij} r_i r_j}} [RH] \sqrt{\omega_0}$$

Выражение $\frac{\sum k_i r_i}{\sqrt{\sum k_{ij} r_i r_j}}$ для реакции с несколькими видами свободных радикалов играет ту же роль, что $\frac{k_1}{\sqrt{k_{11}}}$ для реакции с одним видом свободных радикалов.

Таким образом, изменение состава радикалов по ходу реакции влияет на ее скорость как вследствие изменения скорости продолжения цепей, так и в результате изменения скорости гибели активных центров свободных радикалов. Появление радикалов, для которых $k_i > k_1$, а $k_{ij} < k_{11}$, будет ускорять реакцию; наоборот, радикалы с $k_j < k_1$ и $k_{jt} > k_{11}$ будут замедлять реакцию. Изменение состава радика-

лов в ходе окисления циклогексана было установлено при помощи введения ингибитора α -нафтола по ходу реакции [26]. По расходованию ингибитора была установлена скорость образования свободных радикалов, что позволило найти

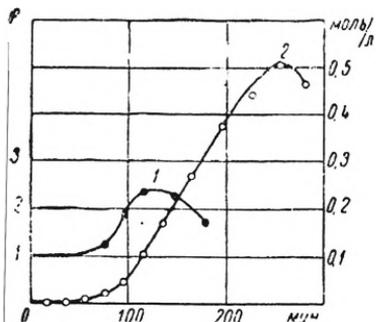


Рис. 99. Изменение константы продолжения цепи (1) в реакции окисления циклогексана; кинетика окисления циклогексана (2)

$$F = \frac{\sum k_i r_i}{\sum k_{ij} r_i r_j} = \frac{\omega}{[RH] \sqrt{\omega_0}}$$

Оказалось, что F изменяется в процессе окисления, проходя через максимум (рис. 99).

Вначале реакционная способность радикалов почти не изменяется, так как концентрация промежуточных продуктов мала. Затем реакционная способность растет, проходит через максимум и начинает падать. Возрастание ее, возможно, связано с тем, что α -кетопереокисный радикал $C_6H_9(O)OO'$ в реак-

ции продолжения цепи более активен, чем циклогексилпероксидный радикал. Другая причина возрастания реакционной способности, возможно, связана с тем, что наряду с пероксидными радикалами в реакции продолжения цепей начинают принимать участие очень активные гидроксильные радикалы, образующиеся при взаимодействии перекисных радикалов с гидроперекисью циклогексила:



Падение реакционной способности радикалов связано с накоплением в зоне реакции циклогексанола. Образующиеся из него пероксидные радикалы обладают пониженной активностью. Об этом свидетельствует слабое тормозящее действие, которое оказывают на реакцию окисления циклогексана добавки циклогексанола. Причина малой реакционной способности α -оксициклогексилпероксидного радикала, по-видимому, кроется в образовании сильной внутрирадикальной водородной связи, подобной той, которая наблюдается в молекулах пероксидов:



Продукты глубокого окисления циклогексана также снижают реакционную способность свободных радикалов, ведущих цепи окисления, что приводит к существенному торможению как всего процесса в целом, так и отдельных его стадий [26, 28].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VIII

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958.
2. Рогинский С. З., Розенкевич Л. В. К построению квантовой теории химической кинетики. «Ж. физ. хим.», 1, 293, 1930.
Рогинский С. З., Хант Ю. Л. К вопросу о происхождении компенсационного эффекта в химической кинетике. ДАН СССР, 130, 366, 1960.
3. Fairclough R. A., Hinshelwood C. N. The functional relation between the constants of the Arrhenius equation. J. Chem. Soc., 533, 1937.
4. Rüetschi P. The relation between frequency factor and activation energy (compensation law). Z. phys. Chem., N. F., 14, 277, 1958.
5. Thomas J. R. The thermal decomposition of alkyl hydroperoxides. J. Amer. Chem. Soc., 77, 246, 1955.
6. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М. Современные представления о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе. «Усп. хим.», 26, 416, 1957.

7. Денисов Е. Т. О зависимости между предэкспонентом и энергией активации. «Изв. АН СССР», ОХН, 1298, 1960.
8. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbon and related compounds. Pittsburgh, Carnegie press, 1953.
9. Gray P., Williams A. The thermochemistry and reactivity of alkoxy radicals. Chem. Revs, 59, 239, 1959.
10. Pritzkow W., Müller K. A. Über die energetische Stellung der organischen Hydroperoxyden und die O—O-Bindungsenergie. Ber., 89, 2318, 1956.
11. Conn J. B., Kistiakowsky G. B., Smith E. A. Heats of organic reactions. VIII. Some further hydrogenations, including those of some acetylenes. J. Amer. Chem. Soc., 61, 1868, 1939.
12. Handbook of chemistry and physics, ed. C. D. Hodgman. Cleveland, Chem. Rubb. publishing Co., 37 edition.
13. Коттрелл Т. Л. Прочность химических связей. ИЛ, М., 1956.
14. Trotman-Dickenson A. F. The reactions of methyl radicals. Quart. Revs. London. Chem. Soc., 7, 198, 1953.
15. Веденеев В. И. Энергия разрыва С—Н-связей в углеводородах. ДАН СССР, 114, 571, 1957.
16. Selected values of chem. thermodynamic properties. Circ. Nat. Bur. Stand. U. S. 500, 1952.
17. Farkas A., Passaglia E. The decomposition of cyclohexyl hydroperoxide and the peroxide-catalyzed polymerisation of styrene. J. Amer. Chem. Soc., 72, 3333, 1950.
18. Lindeman L. P., Puffy J. C. Recalculation of D(HO—OH) based on new value of D(O—H). J. Chem. Phys., 30, 322, 1959.
19. Luft N. W. Bindungswärmen der Alkoxy-Radikal und O—O-Dissoziationsenergie. Z. Elektrochem., 60, 94, 1956.
20. Gray P. Chemistry of free radicals containing oxygen. Part I. Thermochemistry of the alkoxy radicals RO and dissociation energies of oxygen bonds. Trans. Faraday. Soc., 52, 344, 1956.
21. Giguera P. A., Liu J. D. Recommended values of the thermodynamic properties of hydrogen and deuterium peroxides. J. Amer. Chem. Soc., 77, 6477, 1955.
22. Foner S. N., Hudson R. L. Ionisation potential of the free HO₂ radical and the H—O₂ bond dissociation energy. J. Chem. Phys., 23, 1364, 1955.
23. Giguera P. A. Revised values of the O—O and the O—H bond dissociation energies. J. Chem. Phys., 30, 322, 1959.
24. Семенов П. Н. О некоторых проблемах цепных реакций (вопросы иницирования). «Вести. АН СССР», № 7, 3, 1956.
25. Денисов Е. Т. Новая реакция зарождения цепей в жидкофазном окислении. ДАН СССР, 130, 1055, 1960.
26. Денисов Е. Т. Изучение окисления циклогексана методом ингибирования по ходу реакции. «Ж. физ. хим.», 33, 1198, 1959.
27. Steacie E. W. R. Atomic and free radical reactions, 2 ed. N. Y., Reinhold publ. corp., 1954.
28. Казанская Н. Ф. Исследование превращений промежуточных продуктов при окислении циклогексана в жидкой фазе. Канд. дис. МГУ, 1959.
29. Melville H. W., Richards S. The photooxidation of isopropylbenzene. J. Chem. Soc., 944, 1954.
30. Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Каганская К. Я. Тезисы докладов Симпозиума по гомолитическим реакциям в жидкой фазе. Горький, 1960.

31. Цепалов В. Ф., Шляпникох В. Я. Определение элементарных констант реакции окисления этилбензила методом прерывистого освещения. ДАН СССР, 124, 882, 1959.

32. Cooper H. R., Melville H. W. The kinetics of the autoxidation of *n*-decanal. Part. II. The velocity constants. J. Chem. Soc., 1994, 1951.

33. Bateman L., Gee G. Determination of absolute rate constants for olefinic oxidations by measurement of photochemical pre and after-effects. Part. I — At «high» oxygen pressures. Trans. Faraday Soc., 47, 155, 1951.

34. Russel G. A. The competitive oxidation of cumene and tetralin. J. Amer. Chem. Soc., 77, 4583, 1955.

35. Boozer C. E., Ponder B. M., Trisler J. C., Wightman C. E. Deuterium-isotope effects on the air oxidation of cumene. J. Amer. Chem. Soc., 78, 1506, 1956.

36. Russel G. A. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. J. Amer. Chem. Soc., 79, 3871, 1957.



ГЛАВА IX

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

§ 1. Некаталитическое окисление циклогексана

Газофазное окисление циклогексана исследовано не так подробно, как окисление его в жидкой фазе. В литературе имеется всего лишь несколько работ, посвященных проведению этого процесса в газовой фазе без катализаторов, в присутствии бромистого водорода и на окисных гетерогенных катализаторах.

Во всех работах, посвященных газофазному окислению циклогексана, реакция проводилась путем продувания смеси воздуха или кислорода с циклогексаном через стеклянный или кварцевый сосуд. Эстрайдер [1] пропускала смесь циклогексана и кислорода при молярном отношении 4:1 через стеклянный сосуд, набитый стеклянными трубочками диаметром 3 мм. Было установлено, что заметное окисление продукта начинается при 340°. Ниже наблюдается образование перекисей, при повышении же температуры на 10—15° перекиси исчезают. Образование CO и CO₂ наблюдается уже при температуре 340°, а при 400° в отходящих газах количество CO составляет 65, а CO₂ — 18%. В работе Иванова [2] была выделена перекись, образующаяся при газофазном окислении циклогексана. Окисление проводилось в кварцевом сосуде диаметром 24 мм при температуре 316° путем продувания через сосуд смеси воздуха и паров циклогексана в молярном отношении 0,8:1. Жидкие нелетучие продукты, образующиеся в реакторе, отводились из нижней его части через капилляр в охлаждаемый приемник. Отходящие газы содержали 10,8% O₂, 1,2% CO₂, 5,6% CO, 0,7% углеводорода.

После 10-часового окисления, в ходе которого через реактор было пропущено 25,5 г циклогексана, в приемнике собралось 6,5 г тяжелой желтого цвета жидкости ($d=1,22$), интенсивно реагирующей с HI . Эта жидкость после откачки летучих продуктов в вакууме обрабатывалась сухим эфиром (значительная часть ее растворилась). Раствор отделялся от нерастворившейся части, эфир отгонялся, а полученное вещество тотчас исследовалось. Это вещество представляет собой светло-желтую прозрачную жидкость ($d=1,310$), разлагающуюся при перегонке в вакууме при давлении 3 мм рт. ст. Она активно выделяла йод из йодистого калия, при действии щелочи бурно разлагается с выделением водорода. Эмпирическая формула этого вещества, вычисленная после определения элементарного состава ($\text{C}-40,8\%$; $\text{H}-6,93\%$) и молекулярного веса (208,2), оказалась $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$. На один моль вещества при йодометрическом анализе пошло на титрование 27 мл 0,1 н. раствора тиосульфата. Все эти данные указывают на то, что полученное вещество является перекисью. Слабая щелочь на холоду разлагает ее с образованием водорода (моль на моль распадающейся перекиси) и муравьиной кислоты, что характерно для оксиметилалкилперекисей. Перекиси приписывается строение $(\text{HOO})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{OOSCH}_2\text{OH}$. По-видимому, такое соединение образовалось путем конденсации формальдегида с трехатомной гидроперекисью циклогексана.

Кинетика газофазного окисления циклогексана исследовалась в работе Хута и Кобе [3]. Окисление циклогексана воздухом осуществлялось на струевой установке. Проводился анализ отходящих газов на CO , CO_2 и O_2 , анализировались также вода и альдегиды, рассматривавшиеся авторами как формальдегид. Зависимость протекания реакции от температуры изучалась при составе смеси 3 : 1 (три моля воздуха на один моль циклогексана), времени контакта 1,4 сек (время пребывания смеси в реакторе) и отношении $s : v = 2,1 \text{ см}^{-1}$. Кривые выходов продуктов реакции в зависимости от температуры показаны на рис. 100. Видно, что с повышением температуры падает выход формальдегида, образование CO , CO_2 и H_2O проходит через максимум. При 410° около 3% прореагировавшего циклогексана дегидрируется до бензола. При 530° происходит воспламенение и наблюдается образование сажи. Зависимость выходов продуктов окисления от времени контакта изучалась при температуре 361° и соотношении смеси 3 : 1, $s : v = 2,1 \text{ см}^{-1}$. Кривые выходов продуктов реакции в зависимости от времени контакта проходят

через максимум при времени контакта в 1,7 сек. Максимальный выход формальдегида 24,8 мол.%. Вода и формальдегид появляются раньше, чем CO и CO_2 . При времени контакта меньше 0,8 сек продукты окисления не образуется, что указывает на наличие периода индукции у реакции газофазного окисления циклогексана. С повышением температуры период индукции меняется очень незначительно. При окислении, время контакта которого 1,5 сек, получаются следующие вы-

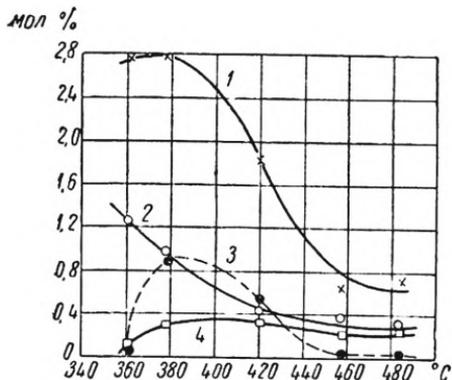


Рис. 100. Кривые зависимости выхода продуктов окисления циклогексана от температуры: 1— H_2O ; 2— CH_2O ; 3— CO ; 4— CO_2 (время контакта 1,4 сек, отношение воздух: C_6H_{12} =3:1)

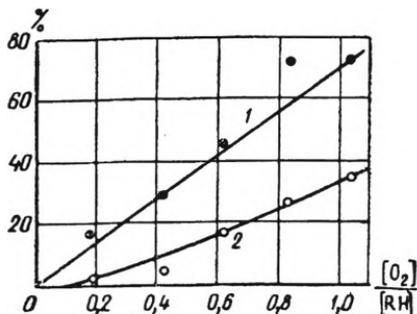


Рис. 101. Зависимость количества прореагировавшего кислорода (1) и циклогексана (2) от состава исходной смеси (отношения $[\text{O}_2]/[\text{C}_6\text{H}_{12}]$). Для окисления при 410° и времени контакта 1 сек

ходы продуктов окисления в молях на моль окисленного циклогексана: CH_2O —1,2; H_2O —2,7; CO —0,3; CO_2 —0,1.

Влияние содержания кислорода в исходной смеси на реакцию изучалось при времени контакта 1 сек и температуре окисления 410° путем разбавления воздуха кислородом. С повышением содержания кислорода увеличивается выход продуктов реакции. При отношении $\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 1,04$ выход формальдегида составляет 34 мол.%. Выходы продуктов окисления пропорциональны содержанию кислорода в смеси, а отношение прореагировавших кислорода и циклогексана постоянно (рис. 101).

Отношение поверхности сосуда к его объему изменялось путем наполнения сосуда стеклянными трубками различных диаметров. Окисление проводилось при температуре 410° , составе смеси 3 : 1, времени контакта 1,4 сек. С увели-

чением поверхности реакционного сосуда выходы продуктов окисления уменьшаются. Если в пустом сосуде ($s:v = 2,1 \text{ см}^{-1}$) реагирует в этих условиях 16 мол. % C_6H_{12} , то при $s:v = 27,5 \text{ см}^{-1}$ реагирует только 3,9 мол. % циклогексана. Зависимость скорости реакции от $s:v$ имеет предельный характер: скорость сначала уменьшается с увеличением отношений $s:v$, а затем остается постоянной. Среди продуктов окисления циклогексана Хут и Кобе нашли и идентифицировали циклогексанон, пентаналь, акролеин, ацетальдегид, формальдегид, CO , CO_2 , H_2O . Качественные пробы показали присутствие кислот, ненасыщенных углеводородов, перекисей и окиси циклогексана. Кислоты никогда не образовывались в количестве, превышающем $25 \text{ мг} \cdot \text{экв}$ на 100 г окисленного циклогексана. Количество образующегося бензола не превышает 4% от окисленного циклогексана.

Изложенные экспериментальные данные не позволяют сделать выводы о конкретном механизме окисления циклогексана в газовой фазе, о последовательности превращения молекулярных продуктов в ходе этой реакции. Однако на основании этих фактов и современных представлений о механизме окисления низших углеводородов в газовой фазе можно сделать несколько общих выводов о механизме данной реакции. Не подлежит сомнению, что окисление циклогексана, как и окисление других углеводородов в газовой фазе, протекает по цепному механизму. На это указывает, в частности, уменьшение скорости реакции с увеличением поверхности реакционного сосуда в результате обрыва цепей на стенке. Наличие предельной оптимальной скорости окисления, не меняющейся с увеличением отношения $s:v$, говорит о том, что цепи не только образуются, но и зарождаются на поверхности.

Период индукции указывает на накопление продуктов, разветвляющих цепи (вырожденное разветвление). Образование трехатомной гидроперекиси при газофазном окислении циклогексана указывает на наличие элементарных реакций



причем образовавшаяся одноатомная гидроперекись успевает превратиться в трехатомную, прежде чем она разрушится. Исчезновение перекисей при повышении температуры окисления выше 340° согласуется с результатами работы Фока и Налбадяна по фотохимическому окислению пропана [4]. В

этой работе показано, что с повышением температуры радикалы RO_2 распадаются с образованием альдегида, не успев превратиться в гидроперекись. Возможно, что именно такой процесс идет и при окислении циклогексана в газовой фазе. Присутствие среди летучих продуктов окисления наряду с циклогексаноном веществ, содержащих 1, 2, 3, 5 атомов углерода, указывает на интенсивно идущие в условиях газозафазного окисления процессы деструкции молекул и радикалов. Наряду с окислением в газозафазной реакции происходит одновременно и дегидрирование циклогексана с образованием бензола и циклогексана.

§ 2. Окисление циклогексана в присутствии добавок некоторых веществ

Известно, что окисление низших парафиновых углеводов в присутствии бромистого водорода позволяет получить с высокими выходами карбонильные соединения (например, ацетон из пропана). При окислении циклогексана в присутствии бромистого водорода также удается получить карбонильные соединения. В работе [5] приводятся следующие данные. Через сосуд объемом 450 см^3 пропускались в минуту 30 см^3 паров циклогексана, 15 см^3 бромистого водорода и смесь азота с кислородом при температуре 220° . В результате окисления поглотилось 40% исходного кислорода, причем только 8% его пошло на образование конечных продуктов — CO , CO_2 и H_2O . Среди продуктов окисления были получены циклогексанон и в небольшом количестве дикетоны.

Хут и Кобе [3] ставили опыты по окислению циклогексана с добавками в газовую смесь воздуха с циклогексаном следующих веществ: J_2 ($0,3$ вес. %), N_2O_4 ($1,1$ вес. %), $Pb(C_2H_5)_4$ ($0,2$ вес. % в виде этиловой жидкости), анилин (1 об. %), циклогексиламин (1 об. %), *изо*-амилнитрит (1 об. %), диэтиловый эфир (1 об. %). Добавки этих веществ не меняют направления реакции. Во всех опытах получены те же продукты окисления, что и в некатализируемой реакции.

§ 3. Газозафазное окисление циклогексана на гетерогенных катализаторах

Окисление ряда углеводов, в том числе и циклогексана, в струе над ванадатом марганца описано в работе [6]. Окисление циклогексана проводилось при температу-

рах 300—350°, времени контакта 29—53 сек и соотношении исходной смеси циклогексан: воздух 0,41—2,72. Реакция идет при температурах выше 300°. При 350° реакция идет с заметной скоростью — CO и CO₂ образуются в равных весовых количествах; конденсирующиеся продукты реакции имеют слабокислую реакцию.

Марголис и Тодес [7] изучали полное сгорание углеводов (до CO₂ и H₂O) на гетерогенных катализаторах, нанесенных на асбест, хромитах, алюминатах, манганатах. Окисление проводилось на струевой установке в интервале температур 300—600° при времени контакта 1—7 сек. Было установлено, что полное окисление циклогексана происходит по уравнению второго порядка. Энергия активации сгорания циклогексана на хромите магния составляет 37,8 ккал/моль, а на хромите меди — 17,6 ккал/моль. Окисление циклогексана изучалось [3] также на различных окисных гетерогенных катализаторах. Было установлено, что во всех случаях циклогексан реагирует до конечных продуктов окисления — CO₂ и H₂O. Исследование проводилось в интервале температур 150—550°, при составе исходной смеси воздух: циклогексан 0,5—10 на катализаторах Ag₂O и V₂O₅ и 0,8—5 для других катализаторов; время контакта менялось в пределах 0,2—12 сек. Было отмечено, что, не меняя состава продуктов окисления (окисление шло до углекислого газа и воды), катализаторы сильно влияют на температуру, при которой начинается заметное окисление углеводорода (табл. 29).

Таблица 29

Минимальные температуры окисления на различных катализаторах

Катализатор	Минимальная температура реакции, °C
V ₂ O ₅	240
Ag ₂ O	292
Хромит меди	170
Молибдат свинца	297
Уранилванадат	294
Трехокись марганца (MnO ₃)	330
Окись железа	288
Окись кобальта (CoO)	207
Двуокись марганца	342
Двуокись циркония	444
Ванадат олова	348
Fe ₂ O ₃ (70%), Cr ₂ O ₃ (30%), CuSO ₄ (1%), KNO ₃ (1/2%)	340

Из изложенных выше работ видно, что гетерогенное окисление циклогексана обычно проходит до образования конечных продуктов окисления — CO_2 и H_2O . Однако Майлс и Уолш [8], окисляя циклопентан, циклогексан и ряд их производных на пятиокиси ванадия, нанесенной на пемзу, при большом избытке воздуха в исходной смеси получали с хорошими выходами малеиновый ангидрид и малеиновую кислоту. Окисление проводилось в интервале температур $320\text{--}470^\circ$ при времени контакта $1\text{--}3,6$ сек и соотношении смеси воздух : циклогексан от $31 : 1$ до $245 : 1$.

Непрореагировавший углеводород определялся по его объему в конденсате. Малеиновая кислота определялась титрованием и осаждением. Было показано, что другие кислоты среди продуктов окисления отсутствуют. Наряду с малеиновой кислотой образуются формальдегид и конечные продукты окисления — CO_2 и H_2O . При окислении циклогексана и циклогексена в небольших количествах образуются бензол и бензохинон. В табл. 30 приведены данные по выходам малеиновой кислоты при окислении циклогексана, циклопентана и их производных.

Таблица 30

Выходы малеиновой кислоты, полученные при окислении циклогексана, циклопентана и их производных

Вещество	Оптимальная температура, $^\circ\text{C}$	Молекулярное отношение воздуха к углеводороду	Время контакта, сек	Выход малеиновой кислоты, %
Циклогексан	350	205	3,6	19,7 — 19,78
Циклогексен	410	109	1,6	30,94 — 30,89
Циклогексанон	328			17
Циклогексанол	365			14,8
Циклопентан	410	135	1,6	25,46 — 25,50
Циклопентадиен	410	126	1,6	32,4
Адипиновая кислота	410		1,6	15,64

Выход малеиновой кислоты при окислении циклогексана на пятиокиси ванадия можно улучшить, подвергнув катализатор перед началом реакции специальной обработке [9], которая заключается в пропускании продукта над катализатором при температуре 427° с последующим окислением при 315° .

Можно предположить, что циклогексан превращается на катализаторе в бензол, а последний окисляется в малеиновую кислоту. Однако такая последовательность превраще-

ний сомнительна, так как бензол для своего окисления нуждается в более высокой температуре. По-видимому, он является побочным продуктом. Более вероятно окисление циклогексана через адипиновую кислоту в малеиновую, что согласуется с данными по быстрому окислению адипиновой кислоты в малеиновую в этих же условиях.

Таким образом, гетерогенное окисление циклогексана в смеси с воздухом приводит к полному его сгоранию в богатых углеводородом смесях, но при большом избытке воздуха в качестве основного продукта реакции получается малеиновая кислота.

§ 4. Сравнение газофазного и жидкофазного окисления циклогексана

Как уже указывалось, газофазное окисление циклогексана исследовано далеко не так подробно, как жидкофазное окисление. В частности, неизвестна последовательность превращения молекулярных продуктов в газовой фазе. Несмотря на это, представляется возможным сравнить между собой условия протекания процессов и состав продуктов, образующихся при этом.

Отличия между газофазным и жидкофазным окислением циклогексана заключаются в следующем. Газофазное окисление циклогексана начинает идти с заметной скоростью при гораздо более высокой температуре, нежели окисление в жидкой фазе. Если в жидкой фазе окисление идет при температурах 120—140°, то в газовой фазе этот процесс начинается при температурах на 200° выше, т. е. при 320—340°. Следовательно, в газовой фазе реакция протекает намного труднее, чем в жидкой.

Обычно считают, что для протекания реакции в газовой фазе нужна более высокая температура, потому что здесь меньшая концентрация углеводорода и, следовательно, меньшее число бимолекулярных столкновений. Рассмотрим вопрос о температурной компенсации уменьшения концентрации углеводорода. Допустим, что в газовой фазе механизм окисления циклогексана такой же, как в жидкой фазе. Обозначим абсолютные температуры жидкофазного и газофазного окисления через $T_{\text{жидк}}$ и $T_{\text{газ}}$, а концентрации углеводорода — через $[\text{RH}]_{\text{жидк}}$ и $[\text{RH}]_{\text{газ}}$. Скорость развившегося окисления можно записать в следующем виде:

$$\omega = A [\text{RH}] e^{-\frac{E}{RT}}$$

При протекании реакции с одинаковой скоростью в жидкой и газовой фазах должно иметь место равенство

$$[\text{RH}]_{\text{жидк}} e^{-\frac{E}{RT_{\text{жидк}}}} = [\text{RH}]_{\text{газ}} e^{-\frac{E}{RT_{\text{газ}}}},$$

откуда

$$2,3 \frac{R}{E} \lg \frac{[\text{RH}]_{\text{жидк}}}{[\text{RH}]_{\text{газ}}} = \frac{1}{T_{\text{жидк}}} - \frac{1}{T_{\text{газ}}};$$

$$[\text{RH}]_{\text{жидк}} = 55 \cdot 10^{21} \text{ молек/см}^3,$$

$$[\text{RH}]_{\text{газ}} = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ молек/см}^3.$$

если $P = 1 \text{ атм}, T_{\text{газ}} = 475^\circ.$

При $E = 30 \text{ ккал/моль}$

$$\frac{1}{T_{\text{жидк}}} - \frac{1}{T_{\text{газ}}} = 3,9 \cdot 10^{-4}.$$

Положим $T_{\text{жидк}} = 400^\circ$ (127°C), тогда $T_{\text{газ}} = 474^\circ$ (201°C). На опыте мы наблюдаем, что для газофазного окисления циклогексана необходима гораздо более высокая температура 350° , вместо 200° по расчету. Следовательно, простое уменьшение концентрации углеводорода не объясняет различия в температурах жидкофазного и газофазного окисления. Это различие связано с более глубокими изменениями в механизме реакции окисления при переходе из жидкой фазы в газовую.

Более высокая температура приводит к тому, что интенсивно идут процессы расщепления С—С-связи, и продукты окисления в газовой фазе содержат не шесть, а меньшее число углеродных атомов. В значительных количествах образуется формальдегид.

Жесткие условия окисления в газовой фазе приводят к тому, что циклогексан окисляется в значительной своей части, а иногда и полностью в конечные продукты окисления—СО, СО₂, Н₂О. Более мягкие условия жидкофазного проведения реакции окисления позволяют получать с высокими выходами ценные продукты — циклогексанон, циклогексанол, дикарбоновые кислоты, составляющие в сумме 90—95% от всех продуктов окисления. Газофазное окисление даже при специальном подборе оптимальных условий и катализаторов неизбежно приводит к выгоранию большей части циклогек-

сана в бесполезные для практики CO , CO_2 и H_2O . Таким образом, жидкофазное окисление циклогексана имеет несомненные преимущества перед газофазным проведением этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IX

1. Estradere S. Moteure a explosion. Sur l'oxidation de quelques hydrocarbures. Compt. rend., **196**, 674, 1933.

2. Иванов К. И. О многоатомной перекиси, образующейся в начальной стадии горения циклогексана. «Ж. общ. хим.», **6**, 470, 1936.

3. Hoot W. F., Kobe K. A. Vapor-phase Air Oxidation of Cyclohexane. Industr. and Engng. Chem., **47**, 776, 1955.

4. Фок Н. В., Налбадян А. Б. О механизме фотохимического окисления газообразных углеводородов. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 219.

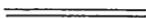
5. Nawrocki P. J., Raley J. H., Rust F. F., Vaughan W. E. Oxidation of Straight-Chain Compounds. Industr. and Engng Chem., **41**, 2604, 1949.

6. Wilken-Jorden T. J. A comparative study of the vaporphase catalytic oxidation of hydrocarbons. II. Experimental study of oxidation. J. Chem. Metallurg. and Mining. Soc. S. Africa, **32**, 283, 1932; Chem. Abstrs, **26**, 5406, 1932.

7. Марголис Л. Я., Тодес О. М. Кинетика каталитического окисления углеводородов. Сб. «Проблемы кинетики и катализа», VI. Изд-во АН СССР, М., 1949, стр. 281.

8. Milas N. A., Walsh W. L. Catalytic Oxidations. II. Oxidations of the Cycloparaffin Series. J. Amer. Chem. Soc., **61**, 633, 1939.

9. Smidl J. Producing maleic acid by oxidation by cyclohexane. Pat. U. S. 2474334, 1949, Chem. Abstrs, **43**, 7039, 1949.



ГЛАВА X

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА СВЯЗАННЫМ КИСЛОРОДОМ

§ 1. Окисление циклогексана азотной кислотой

Наряду с окислением циклогексана молекулярным кислородом существенный интерес представляет реакция его с различными кислородсодержащими соединениями (окисление связанным кислородом). Работы по окислению циклогексана различными окислителями и прежде всего азотной кислотой начали появляться в литературе с конца прошлого столетия. Позднее публикуются работы по изучению нитрующего и окислительного действия двуокиси и пятиокиси азота на циклогексан [1]. В послевоенные годы процесс окисления циклогексана двуокисью азота приобретает промышленное значение.

Окисление циклогексана азотной кислотой впервые было проведено В. В. Марковниковым [2], а затем Ашаном [3]. Марковников окислял циклогексан крепкой азотной кислотой ($d=1,5$) в запаянных трубках и в грушевидных колбах при многочасовом нагревании на водяной бане. Он установил образование в результате реакции адипиновой кислоты и в гораздо меньшем количестве глутаровой кислоты. В одном из опытов было взято 20 г циклогексана и после проведения реакции в течение 10 ч получено 3,5 г непрореагировавшего циклогексана, а из продуктов окисления выделено 3,32 г чистой адипиновой кислоты.

Подробное исследование действия азотной кислоты на циклогексан (и другие углеводороды) было проведено С. С. Наметкиным [4]. Он осуществлял реакцию с азотной

кислотой ($d=1,2$) в запаянных стеклянных трубках при температуре 100—110°. Было установлено, что азотная кислота оказывает как нитрующее, так и окисляющее действие. Продуктами нитрования являются нитроциклогексан и, по-видимому, полинитросоединения. Продукты окисления — дикарбоновые кислоты, среди которых больше всего адипиновой и гораздо меньше глутаровой и янтарной кислот (в одном из опытов сырая смесь двух основных кислот была раскристаллизована; она состояла на 80% из адипиновой, на 12% из глутаровой и на 7% из янтарной кислот). Были обнаружены также следы циклогексанона. Среди газообразных продуктов окисления им было установлено образование значительных количеств закиси азота.

Изучая влияние количества азотной кислоты на данную реакцию, С. С. Наметкин пришел к выводу о существенном влиянии массы азотной кислоты на направление реакции: чем больше масса взятой кислоты, тем больше образуется продуктов окисления за счет уменьшения продуктов нитрования. Этот вывод можно проиллюстрировать данными двух опытов с азотной кислотой ($d=1,2$) при 9-часовой продолжительности реакции (табл. 31).

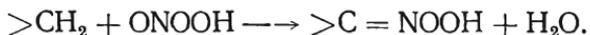
Таблица 31

Состав продуктов при нитровании циклогексана

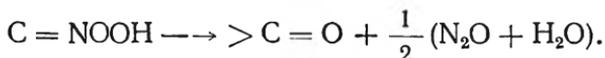
Реагенты и продукты	Опыт № 1	Опыт № 2
Взято циклогексана, <i>мл</i>	100	100
Взято HNO_3 ($d = 1,2$), <i>мл</i>	150	600
Получено углеводорода, <i>г</i>	55,5	35,5
Вошло в реакцию, <i>г</i>	22,5	42,5
Получено, <i>г</i>		
Сырого нитропродукта, <i>г</i>	17(49,3%)	23,5(35,9%)
Нитроциклогексана, <i>г</i>	15(43,5%)	19(29,1%)
Адипиновой кислоты, <i>г</i>	6,7	17,5
Смеси других кислот, <i>г</i>	6	12,3

М. И. Коновалов, много работавший над изучением нитрования предельных углеводородов азотной кислотой, считал, что продукты окисления образуются в результате воздействия азотной кислоты на нитросоединения. Наметкин, подвергнув действию азотной кислоты нитроциклогексан, показал, что его окисление протекает гораздо медленнее, нежели окисление чистого циклогексана, и сделал вывод об образовании дикарбоновых кислот параллельно с образова-

нием нитропродуктов. Относительно механизма воздействия азотной кислоты на циклогексан Наметкин предположил, что азотная кислота реагирует с одной из метиленовых групп циклогексана с образованием *изо*-нитросоединения



изо-Нитросоединение очень неустойчиво в кислой среде и в условиях реакции оно или изомеризуется в нитроциклогексан, или распадается на циклогексанон и закись азота



Циклогексанон быстро окисляется азотной кислотой до адипиновой кислоты. Подтверждение этой схемы Наметкин видел в том, что количество выделившейся закиси азота соответствует количеству образовавшейся адипиновой кислоты, как это и должно быть, если допустить окисление циклогексанона до адипиновой кислоты с образованием половины моля закиси азота. Позднее окислительное и нитрующее действие азотной кислоты на циклогексан (и другие углеводороды) изучалось в работах А. И. Титова и сотрудников. Ими было показано, что окислительное и нитрующее действие на циклогексан оказывает не сама азотная кислота, а образующаяся из нее двуокись азота. Азотная кислота, свободная от окислов азота, практически не взаимодействует с углеводородом.

§ 2. Окисление циклогексана двуокисью азота

Реакция между циклогексаном и двуокисью азота изучалась А. И. Титовым [5—7]. При взаимодействии двуокиси азота с циклогексаном происходит его нитрование и окисление. Так, например, в одном из опытов, проводившемся при комнатной температуре, 10 мл циклогексана и 6 г двуокиси азота через 60 ч дали 0,2 г нитроциклогексана и 2,37 г (65%) адипиновой кислоты. С повышением температуры выход нитропродуктов возрастает. При 100° из 10 мл циклогексана и 2 г двуокиси азота образовалось только 1,08 г адипиновой кислоты и 2 г нитропродукта, содержавшего небольшое количество циклогексилнитрита. Кроме нитроциклогексана и адипиновой кислоты, образуются и другие соединения; так, в одном из опытов был получен следующий состав продуктов окисления: нитроциклогексана — 50, циклогексанола — 8, циклогексилнитрита — 8, других эфиров циклогексанола — 14,

адипиновой кислоты — 20 мол. %. Циклогексилнитрит является, по-видимому, промежуточным продуктом, в результате распада которого образуются остальные продукты. Об этом свидетельствует тот факт, что при термическом распаде циклогексилнитрита образуются адипиновая кислота, циклогексанол, дициклогексиловый эфир, циклогексилладипат.

Кинетика окисления циклогексана двуокисью азота была изучена Хутом и Кобе [8]. Работа была поставлена с целью подыскания оптимальных условий для окисления циклогексана двуокисью азота. Реакцию вели в стеклянных ампулах при температурах 50—90°. В конце опыта проводился анализ на двуокись азота, двухосновные кислоты и нитросоединения. Двуокись азота переводилась в кислоту добавлением воды и определялась титрованием. Двухосновные кислоты определялись

в виде серебряных солей весовым методом, а нитросоединения — по остатку после отгонки непрореагировавшего циклогексана. Кинетика реакции изучалась при постоянной начальной концентрации двуокиси азота 6,6 вес. %. Кинетические кривые накопления двухосновной кислоты и нитросоединений и расходования двуокиси азота были получены для температур 50, 60, 70, 80, 90°. На рис. 102 показаны результаты опыта при 70°. Проведенные опыты показали, что с повышением температуры сокращается время протекания реакции и уменьшаются выходы двухосновных кислот, считая на прореагировавшую двуокись азота. В табл. 32 приводятся результаты этих опытов.

В присутствии большого избытка циклогексана и при постоянной начальной концентрации двуокиси азота реакция является псевдомономолекулярной. Энергия активации была определена по температурной зависимости и оказалась равной 26 700 кал/моль. Для константы скорости реакции в $\frac{1}{\text{час}}$ получена следующая температурная зависимость:

$$\lg k = 16,72 - \frac{5840}{T},$$

где T — абсолютная температура.

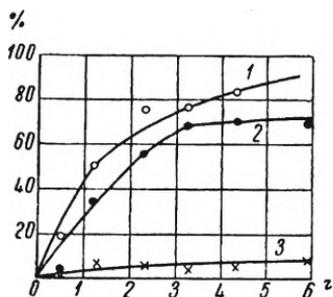


Рис. 102. Кинетические кривые поглощения NO₂ (1), накопления адипиновой кислоты (2) и накопления нитроциклогексана (3) в реакции NO₂ с циклогексаном при 70°

Окисление циклогексана двуокисью азота

Температура опыта, °С	Продолжительность, ч	Прореагировало NO ₂ , %	Выход адипиновой кислоты, %
50	43,0	88	98
60	15,0	91	86
70	3,3	77	96
80	3,0	96	64
90	0,58	86	25

Расходование двуокиси азота описывается следующим уравнением:

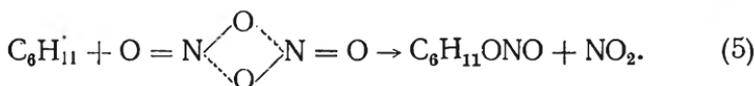
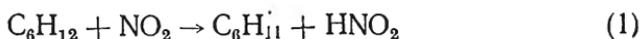
$$\lg C = k \cdot \theta - 1,51,$$

$$\text{где } C = \frac{\text{моли NO}_2}{\text{моли C}_6\text{H}_{12}},$$

θ — время реакции в часах.

Изучение реакции при более высоких содержаниях двуокиси азота показало, что при достаточно высокой концентрации NO₂ смесь взрывается. Так, при 70° и содержании двуокиси азота 74 мол. % произошла детонация на 40-й минуте реакции. Нитрование (и окисление) циклогексана двуокисью азота в жидкой фазе под давлением проводилось в работе Гайселера [9]. Нитрованию подвергались 1500 г циклогексана, 500 г двуокиси азота при 150°, давлении 40 ат в течение 30 сек. После промывки водой и отгонки непрореагировавшего углеводорода было получено 570 г сырого нитропродукта, из которого путем перегонки с паром было получено 410 г жидкости, содержавшей циклогексилнитрит, циклогексанол, циклогексанон и нитроциклогексан. Не перегнавшийся с паром остаток содержал 1,1-динитроциклогексан, нитроспирты и термически нестабильный продукт, разлагавшийся при нагревании с выделением нитроциклогексана. Из водной фракции выделено 84 г адипиновой кислоты. Механизм взаимодействия двуокиси азота с циклогексаном, по-видимому, свободно-радикальный. Положение о свободно-радикальном механизме этой реакции было обосновано в работах Титова [5—7]. В пользу такого механизма реакции говорят следующие факты: отсутствие влияния на скорость реакции протонных и апротонных кислот (следовательно, не

ионный механизм реакции), протекание реакции в газовой фазе, свободно-радикальный характер двуокиси азота, взрывы при высокой концентрации двуокиси азота и возможность протекания реакции в этом случае по цепному механизму. Для реакции двуокиси азота с циклогексаном предложена следующая схема:



Роль реакций (4) и (5) в процессе, проходящем при повышенной температуре, по-видимому, невелика. Циклогексилнитрит, образующийся по реакции (3), через циклогексанол превращается в смесь дикарбоновых кислот. При высокой концентрации двуокиси азота заметную роль начинает играть реакция (5). Поэтому при более высоких концентрациях двуокиси азота повышается выход дикарбоновых кислот.

§ 3. Реакция циклогексана с азотным ангидридом

Изучению реакции пятиокиси азота с циклогексаном посвящены две статьи — работа А. И. Титова и Н. В. Щитова [10] и работа Бранда [11]. Этими авторами установлено, что реакция между пятиокисью азота и циклогексаном протекает легко при температуре 0—20° в среде CCl_4 . В результате реакции образуются циклогексилнитрат, нитроциклогексан, адипиновая кислота. В одном из опытов, проведенных в первой работе, 21,6 г N_2O_5 , 100 мл CCl_4 и 8,4 г циклогексана оставляли на ночь при 0°. Было выделено 1,2 г адипиновой кислоты, 1,2 г нитроциклогексана, 6,5 г циклогексилнитрата. В другом опыте реакция проводилась в кипящем CCl_4 при постепенном прибавлении 32,4 г N_2O_5 в течение 30 мин. Получено 2,62 г адипиновой кислоты, 8 г нитроциклогексана, 9,5 г циклогексилнитрата. Установлено тормозящее влияние на эту реакцию двуокиси азота. Механизм предполагается

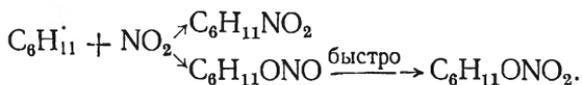
радикальный. Активным агентом в этой реакции является, по-видимому, NO_3 , образующийся при диссоциации N_2O_5



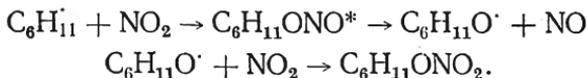
NO_3 более активен, нежели NO_2 , и, отрывая от молекулы циклогексана атом H, дает радикал $\text{R}\cdot$. Этот радикал затем реагирует либо с молекулой пятиокси азота, образуя циклогексилнитрит, либо с молекулой двуокиси азота — при этом получают нитроциклогексан и циклогексилнитрит, последний превращается в адипиновую кислоту. Тормозящее влияние двуокиси азота заключается в снижении концентрации более активных частиц NO_3 путем сдвига равновесия



влево при увеличении концентрации NO_2 . В работе Бранда [11] изучена кинетика реакции между N_2O_5 и C_6H_{12} в растворе CCl_4 при $0-20^\circ$. Анализ продуктов проводился на ИКС. Кроме нитроциклогексана и циклогексилнитрата установлено образование в гораздо меньших количествах хлорциклогексана и трихлорнитрометана, отношение между концентрациями которых остается в ходе опытов постоянным и составляет $2,5 \pm 0,7$. В присутствии кислорода было обнаружено появление новых полос поглощения при $5,87$ и $7,75 \mu$. Эти полосы принадлежали веществу, имевшему ONO_2 -группу и обладавшему окислительными свойствами. Автор предполагает, что это вещество строения $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OONO}_2$. Изучая кинетику реакции, Бранд установил, что в ходе реакции сохраняется постоянное отношение между количествами образующихся нитроциклогексана и циклогексилнитрата. По-видимому, справедлива схема



Опыт по окислению циклогексилнитрита пятиокисью азота показал, что нитрит количественно и очень быстро окисляется в нитрат. Наряду с этой можно предположить и другую схему

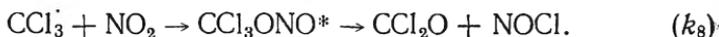
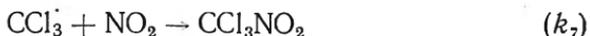
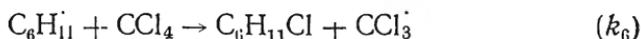
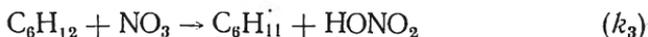
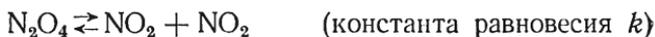


В начальный период реакция имеет первый порядок относительно концентрации циклогексана и пятиокси азота. Двуокись азота тормозит реакцию. Скорость образования

циклогексилнитрата в зависимости от концентрации N_2O_4 выглядит следующим образом:

$$\frac{d [C_6H_{11}ONO_2]}{dt} = \frac{k [C_6H_{12}][N_2O_5]}{m + [N_2O_4]^2}.$$

Механизм реакции — радикальный, по мнению Бранда, включающий следующие элементарные стадии:



Последняя, восьмая реакция объясняет образование фосгена. В отсутствие циклогексана при распаде одной пятиокиси азота в четыреххлористом углероде CCl_3NO_2 и CCl_2O не образуются. Результаты расчета по этой схеме согласуются с экспериментальными данными; из них же находят отношение констант. Допустив, что константа равновесия $\frac{k_1}{k_2}$ распада N_2O_5 в жидкой фазе та же, что и в газовой, автор рассчитывает величину

$$k_3 = 10^{13} \exp\left(-\frac{11500}{RT}\right) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

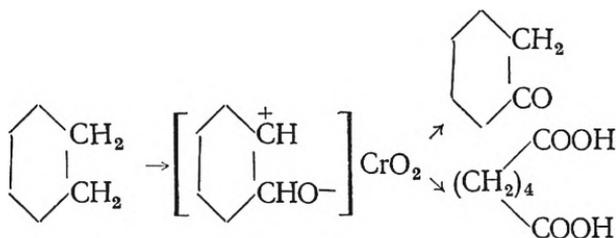
Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по окислению циклогексана различными кислородсодержащими соединениями азота достаточно убедительно говорят о радикальном механизме этих реакций. При этом наряду с окислительным действием окислы азота оказывают на циклогексан нитрующее действие. Изменяя условия реакции (концентрацию окислов азота, температу-

ру), можно получать преимущественно либо продукты окисления (дикарбоновые кислоты), либо продукты нитрования. Возможность получения высоких выходов адипиновой кислоты при окислении циклогексана двуокисью азота была положена в основу ряда патентов, которые будут рассмотрены в главе XI.

§ 4. Окисление циклогексана хромовым ангидридом и его взаимодействие с хлористым хромилем

Реакции CrO_3 и CrO_2Cl_2 с циклогексаном специально не изучались, но в нескольких работах по окислению различных углеводородов этими реагентами ставились опыты и по окислению циклогексана. В работе Арчера и Хикинботтома [12] 300 г циклогексана, растворенные в 1 л уксусной кислоты и в присутствии 100 г уксусного ангидрида, окисляли путем прибавления 80 г хромового ангидрида в 700 мл уксусного ангидрида. В результате реакции было получено: 251 г непрореагировавшего циклогексана, 5,8 г циклогексанона, 4,7 г адипиновой кислоты, небольшие количества циклогексанола и циклогексен-3-она.

Авторы считают, что окисление циклогексана проходит через промежуточное образование карбоний-иона. Можно предположить, что циклогексанон является промежуточным продуктом, окисляющимся в адипиновую кислоту. Однако опыт по окислению циклогексанона в тех же условиях показал, что он окисляется очень медленно. По-видимому, адипиновая кислота образуется параллельно с циклогексаноном. Авторы предлагают следующую схему для окисления циклогексана хромовым ангидридом:



С хлористым хромилем циклогексан реагирует очень медленно, образуя комплекс. Реакция проводилась в растворе четыреххлористого углерода [13, 14], выпавший комплекс бурого цвета отфильтровывался и проводился его гидролиз. Кристалл и Эйлер [13] получили в результате гидролиза этого

комплекса циклогексилхлорид (выход 14%). Хобс и Хаистон [14] среди продуктов гидролиза обнаружили циклогексанон. Проведенный ими анализ на содержание хрома в выпавшем осадке показал, что он состоит из смеси комплексов состава $C_6H_{12} \cdot 2CrO_2Cl_2$ и $C_6H_{12} \cdot 3CrO_2Cl_2$. Авторы считают, что обе молекулы хлористого хрома присоединены к одному и тому же атому углерода.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ X

1. Топчиев А. В. Нитрование углеводов и других органических соединений. Изд-во АН СССР, М., 1956.
 2. Markownikoff W. Derivate der Naphten-oder Cyclohexanreihe. *Libigs Ann. Chem.*, **302**, 1, 1898.
 3. Aschan O. Ueber die Bildung der Adipinsäure aus der um 80° siedenden Naftfrac-tion des russischen Petroleumäthers. *Ber.*, **32**, 1769, 1899.
 4. Наметкин С. С. Собрание трудов, т. 1. Изд-во АН СССР, М., 1954.
 5. Титов А. И. Теория нитрования предельных углеводов и их производных. *ЖОХ*, **16**, 1896, 1946.
 6. Титов А. И., Матвеева М. К. Механизм окисления и нитрования циклогексана азотной кислотой. *ЖОХ*, **23**, 238, 1953.
 7. Титов А. И., Матвеева М. К. Механизм окисления и нитрования циклогексана азотной кислотой и окислами азота. *Сб. ст. по общей химии*, **1**, 246, 1953.
 8. Hoot W. F., Kobe K. A. Oxidation of Cyclohexane to Adipic Acid with Nitrogen Dioxide. *Industr. and Engng Chem.*, **47**, 782, 1955.
 9. Geiseler G. Nitrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffdioxyd in flüssiger Phase. *Angew. Chemie*, **67**, 270, 1955.
 10. Титов А. И., Шитов Н. В. Механизм нитрования парафинов и циклопарафинов азотным ангидридом. *ДАН СССР*, **81**, 1085, 1951.
 11. Brand J. C. D. Kinetics of the Oxidation of Cyclohexane with Nitrogen Pentoxide. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2703, 1955.
 12. Archer D. P., Hickinbottom W. J. The Synthesis and Reactions of Branched-chain Hydrocarbons. Part. V. Oxidation of 2,2,4-Trimethylpentane and of 2,2,4,6,6-Pentamethylheptane by Chromic Oxide. *J. Chem. Soc.*, 4197, 1954.
 13. Cristol S. J., Eilar K. R. The Reaction of Chromyl Chloride with Olefins. *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4353, 1950.
 14. Hoobbs C. C., Jr. Houston B. Chromil Chloride Oxidation of Saturated Hydrocarbons. *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1254, 1954.
-
-

ГЛАВА XI

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

§ 1. Циклогексан как сырье для окисления

В последние годы жидкофазное окисление циклогексана приобрело значение наиболее перспективного способа для производства циклогексанона и адипиновой кислоты, являющихся основными полупродуктами синтеза капрона и найлона. Эти продукты, а также циклогексанол, находят широкое применение и для других целей.

Особенности каждой технологической схемы процесса окисления циклогексана определяются характером целевого продукта. В связи с этим все существующие способы окисления можно подразделить на два основных типа: направленные на получение циклогексанола и циклогексанона и ведущие к получению адипиновой кислоты. Разграничение между ними в принципе не может быть резким. Существует ряд других методов, преследующих цель одновременного получения всех трех продуктов — адипиновой кислоты, циклогексанона и циклогексанола.

Основным сырьевым источником для производства циклогексана служит бензол. Резкое возрастание потребления циклогексана и относительная дороговизна бензола побудили некоторые фирмы в США изыскивать возможности использования циклогексана, выделяемого из нефтей. Содержание циклогексана в бензиновых фракциях нефтей сильно колеблется в зависимости от их происхождения и в общем невелико. В табл. 33 приведены некоторые данные по содержанию нафтеннов в бензинах прямой гонки отечественных

нефтей. Содержание циклогексана лежит в пределах 0,53—7,37%. Учитывая, однако, общий весьма большой объем добычи и переработки нефтей, можно считать, что за их счет может быть покрыта значительная часть сырьевых нужд для производства циклогексанона и адипиновой кислоты.

Таблица 33

Содержание нафтенов в бензинах прямой гонки отечественных нефтей

Происхождение бензина	Содержание компонентов, вес. %				Ссылка на литературу
	метил-циклопентан	циклогексан	метил-циклогексан	этил-циклогексан	
Казанбулакский-1	0,08	0,53	1,48	1,28	[1]
Казанбулакский-2	1,92	2,03	5,67	2,98	[1]
Сураханский-1	4,59	7,37	20,05	2,23	[2]
Сураханский-2	2,88	4,57	12,53	2,28	[2]
Туймазинский	2,44	1,21	3,74	0,7	[3]
Эмбенский	3,51	4,64	13,06	1,89	[3]

Вследствие развития методов ароматизации нефтяных фракций появляются значительные резервы бензола. Хотя этот путь и сопряжен с дополнительными затратами, тем не менее при недостатке бензола, получаемого из коксового газа, такой способ производства может оказаться рентабельным.

Требования, предъявляемые к чистоте циклогексана, довольно высоки. Особенно вредно на скорости процесса скапливаются различного рода ингибирующие примеси, как например сернистые и ароматические соединения. Чем чище циклогексан, тем при более мягких условиях идет процесс его окисления и тем легче и с меньшими затратами может быть проведена дальнейшая переработка получаемых продуктов.

Наиболее типичной примесью к циклогексану является бензол. Хотя содержание его в пределах 0,1—0,5% не сильно влияет на химизм и кинетику процесса окисления, однако, окисляясь в значительно меньшей степени, чем циклогексан, бензол постепенно накапливается в рециркуляционных технологических схемах. При высоких концентрациях бензол тормозит процесс окисления циклогексана, что делает необходимым его дополнительную очистку [4].

В ряде случаев глубокая очистка циклогексана оказывается нерентабельной. Особенно это относится к сырью, выделяемому из нефтяных фракций. Тем не менее циклогексан со значительной примесью бензола также может быть использован для окисления. Однако при этом требуются более высокие температуры и дополнительное стимулирование процесса. Получающаяся смесь продуктов реакции содержит обычно большее число компонентов, нежели при окислении чистого циклогексана. Несмотря на это, целевые продукты удается выделить без излишних потерь и достаточной степени чистоты [5].

Из данных патентных работ можно сделать вывод, что при окислении циклогексана с целью получения адипиновой кислоты требования к его чистоте могут быть менее жесткими, чем при окислении до циклогексанона и циклогексанола. Это связано с тем, что в первом случае продукты окисления подвергаются в процессе переработки ряду дополнительных воздействий (например, окислению HNO_3), а целевой продукт — адипиновая кислота — проходит такую эффективную стадию очистки, как перекристаллизация.

Совершенно чистый циклогексан имеет следующие константы: $n_D^{20} = 1,42623$, $d_4^{20} = 0,77855$, т. пл. = $+6,554^\circ$, т. к. при $760 \text{ мм рт. ст. } 80,738^\circ$ [6].

При окислении с целью получения циклогексанона и циклогексанола хорошие результаты дает циклогексан, имеющий такие показатели: $n_D^{20} = 1,4255-1,4266$, т. пл. от $+3,0$ до $+6,5^\circ$. Температура плавления является более чувствительным критерием чистоты циклогексана, нежели показатель преломления. В качестве примесей циклогексан может содержать бензола $0,5\%$ и метилциклопентана до 2% [4].

Анализ циклогексана на содержание в нем других углеводородов удобнее всего проводить спектрофотометрически. Бензол имеет в ультрафиолетовой области систему довольно интенсивных полос поглощения. При 2542 \AA $\epsilon = 240 \text{ моль}^{-1} \times \text{см}^{-1} \cdot \text{л}$, что позволяет, применяя кювету толщиной 5 см , получить чувствительность по бензолу, равную $10^{-3}\%$. Методика анализа не отличается от обычной фотометрической [7, 8].

При анализе на предельные углеводороды хорошие результаты дает использование спектров поглощения в инфракрасной области [8—10]. Для этих же целей весьма перспективен метод газо-жидкостной хроматографии, получившей широкое развитие в последние годы [11].

§ 2. Окисление циклогексана до адипиновой кислоты

В процессах окисления циклогексана молекулярным кислородом, рассчитанных на получение в качестве целевого продукта адипиновой кислоты, основное внимание уделяется повышению суммарного выхода самой кислоты и ее предшественников — циклогексанона и циклогексанола. Получение хорошего выхода адипиновой кислоты только в результате окисления кислородом при малом выходе промежуточных продуктов — весьма трудная задача. Единичные попытки ее решения, по-видимому, еще нельзя признать удачными, хотя они и представляют существенный интерес.

Поскольку при окислении циклогексана наряду с главным направлением, приводящим в конечном итоге к адипиновой кислоте, существует ряд побочных путей превращения продуктов окисления, выход адипиновой кислоты, даже при окислении до весьма больших глубин, не превышает обычно 50%. Однако уже и при таком выходе продукта процесс окисления циклогексана представляет определенный промышленный интерес.

В одном из патентов (США), посвященном получению адипиновой кислоты, были разрешены вопросы стимулирования процесса окисления циклогексана [12]. В качестве стимуляторов предложены небольшие добавки циклогексанона и смесей солей металлов переменной валентности (кобальта, меди, марганца). Было установлено, что выход адипиновой кислоты увеличивается, если окисление проводится в присутствии инертного растворителя, в качестве которого наиболее подходящим оказалась уксусная кислота.

Согласно одному из рассмотренных в патенте примеров окислению подвергалась смесь, состоящая из 62% циклогексана, 36,5% уксусной кислоты, 1,5% циклогексанона, 0,005% $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,07% хлористого водорода, в автоклаве, имеющем танталовое покрытие. Давление было равно 10 ат, температура около 120°, скорость воздуха 440 л/ч на 1 кг смеси. Через 4 ч глубина реакции составила 24%. В расчете на прореагировавший циклогексан выход адипиновой кислоты был равен 48,7%, смеси циклогексанон + циклогексанол — 16%. Таким образом, общий выход полезных продуктов составил 64,7%. Окисление такой же смеси при более низкой температуре (100—104°) и с другим катализатором (смесью ацетатов Co, Cu, Mn) дает приблизительно такой же выход адипиновой кислоты (46%).

Практически одновременно был запатентован такой же

процесс, которому было придано, однако, иное оформление [13]. Авторы предложили в качестве инициаторов нафтены и другие соли металлов переменной валентности, а также циклогексанон. Процесс получения адипиновой кислоты заключается в окислении циклогексана с добавками циклогексанона (0,3%) и нафтената кобальта (0,1%), но без растворителя (в отличие от предыдущей работы) при давлении 4 ат и температуре 125—130°. Опыты были поставлены как в лабораторном реакторе, так и на укрупненной установке непрерывного действия. В том и другом случае были использованы реакторы цилиндрического типа, имеющие довольно большое отношение высоты к диаметру: для лабораторного — 40 (при загрузке 3 кг) и для укрупненного — 15 (при загрузке 250 кг).

На лабораторном реакторе глубина окисления составляла от 12 до 50%, причем более высокие глубины не могли быть достигнуты, так как окисление самопроизвольно прекращалось. Из смеси продуктов отгоняли циклогексан, а остаток подвергали окислению азотной кислотой ($d=1,4$; 420 г HNO_3 на 100 г смеси продуктов реакции) при температуре 60°, поднимая ее в конце реакции до 100°. В результате была получена адипиновая кислота (выход 60%, считая на израсходованный циклогексан).

При окислении на укрупненной установке достигли скорости превращения 1,75% в час от загрузки циклогексана. После доокисления азотной кислотой продуктов реакции выход адипиновой кислоты на прореагировавший циклогексан составил 70%.

Рассмотренный метод окисления циклогексана представляет значительный практический интерес, и дальнейшее развитие технологии получения адипиновой кислоты шло в основном в рамках этой схемы.

Следующая попытка усовершенствования технологии окисления циклогексана описывается в патенте [14]. В этой работе предложено проводить окисление циклогексана в присутствии раствора водной щелочи, который либо добавляется сразу, либо вводится постепенно в процессе всего окисления. В присутствии раствора щелочи окисление циклогексана сильно замедляется и для своего нормального протекания нуждается в температуре 150—160° (даже при наличии катализатора нафтената кобальта) при давлении 20—35 ат. При 160° в течение двух часов глубина окисления достигла 10%; выход полезных продуктов в патенте не указан, по-видимому, он близок к 80%. Окисление в при-

сутствии щелочи позволяет получить в качестве продукта реакции смесь приблизительно равных частей циклогексана и циклогексанола с весьма малым содержанием кислот и эфиров. После подкисления щелочного слоя была получена адипиновая кислота (31 мол. % от суммы продуктов окисления). При доокислении нейтральных продуктов азотной кислотой образуется адипиновая кислота с выходом 120 вес. % по отношению к весу исходного материала.

В патенте [15] показана возможность получения адипиновой кислоты без необходимости доокисления продуктов реакции азотной кислотой. Процесс окисления проводится в цилиндрическом реакторе при температуре 150° и давлении 25 ат. В сосуд, содержащий 550 весовых частей циклогексана, к которому добавлен 1% циклогексанола, подается ежедневно 250 (при н. т. д.) объемных частей воздуха (объемная часть относится к весовой, как литр к грамму). После достижения максимальной скорости реакции (отходящие газы практически не содержат кислорода) в реактор сверху подается ежедневно 150 весовых частей воды и 20 весовых частей циклогексана, а снизу выводится водный раствор адипиновой кислоты. При охлаждении до -3° из раствора кристаллизуется адипиновая кислота хорошей чистоты (т. пл. 152°). Маточный раствор содержит в небольших количествах монокарбоновые кислоты, циклогексанол и циклогексанон. К раствору добавляется вода, и он снова подается в реактор. Отходящие газы смешивают с чистым кислородом (50 н. т. д. объемных частей в час) в рециркуляционной системе. Ежедневно образуется 30 весовых частей адипиновой кислоты, что соответствует выходу 86% от теоретического при скорости окисления циклогексана 3,6% в час от загрузки.

Рассмотренная работа, казалось бы, решала вопрос об одностадийном процессе окисления циклогексана до адипиновой кислоты. Тем не менее дальнейшее развитие технологии окисления циклогексана продолжало базироваться на двухстадийном способе с доокислением продуктов реакции азотной кислотой. Попытки проведения процесса одностадийного получения адипиновой кислоты в условиях, аналогичных приведенным в рассмотренном патенте, не увенчались успехом [16].

Основные патенты на двухстадийный метод окисления циклогексана, а также на дальнейшее усовершенствование отдельных стадий этого процесса, принадлежат фирме E. I. du Pont de Nemours and Co [5, 17—22]. Патенты [17],

[18] и [19] совпадают друг с другом, за исключением ряда деталей, патент [22] является повторением патента [21].

Патенты [17—19] содержат описание процесса окисления циклогексана с использованием в качестве инициаторов нафтената кобальта (0,06%) и циклогексанона (0,3%). Описаны методы доокисления продуктов реакции до адипиновой кислоты и ее очистки, способы регенерации азотной кислоты и конструкция аппарата для непрерывного процесса окисления азотной кислотой. Приведенные в патентах выходы адипиновой кислоты при различных условиях доокисления продуктов реакции лежат в пределах 58—62% чистой адипиновой кислоты по отношению к израсходованному циклогексану. В патентах указано, что сложные эфиры циклогексанола при их совместном с чистым циклогексанолом окислении азотной кислотой дают более высокий выход адипиновой кислоты, нежели при окислении в отдельности.

Дальнейшее усовершенствование процесса окисления было направлено на уменьшение концентраций побочных продуктов окисления циклогексана молекулярным кислородом, которые при обработке азотной кислотой не приводят к образованию адипиновой кислоты (монокарбоновые и низшие дикарбоновые кислоты), а также на создание более благоприятных условий для протекания самой реакции окисления.

Процесс, описанный в патенте [5], позволяет проводить окисление циклогексана, полученного из нефти и содержащего значительные количества примесей. Основное усовершенствование заключается в возможности проводить окисление циклогексана при непрерывной азеотропной отгонке образующейся в реакции воды. Смесь, выгруженную из реактора, подвергают перегонке с паром. Головной погон, содержащий углеводороды, промывают водой и подвергают азеотропной перегонке для удаления бензола. Таким образом удается проводить окисление даже сильно загрязненного циклогексана в относительно мягких условиях.

Окисление ведут при 150° и давлении 6,8 ат. Сырой циклогексан, используемый для окисления, содержал 85% основного вещества, бензол (4,4%), сернистые соединения, диметилпентаны и метилциклопентан. В качестве инициаторов используются нафтенат кобальта (0,005%) и циклогексанон (0,3%). Кроме обычных продуктов окисления циклогексана, образуются ацетон, 2-гексанон, метилэтилкетон, окись мезитила, метиловый, этиловый, пропиловый и бутиловый спирты. Выход смеси циклогексанола и циклогекса-

нона составлял в сумме 55% на прореагировавший циклогексан.

При доокислении смеси продуктов азотной кислотой в значительных количествах образуются низшие дикарбоновые и монокарбоновые кислоты, которые сильно затрудняют очистку адипиновой кислоты. Это происходит как вследствие дополнительной деградации адипиновой кислоты, так и в результате окисления азотной кислотой некоторых побочных продуктов.

В патенте [20] описан процесс, в котором сырые продукты окисления циклогексана, прежде чем они поступают на доокисление HNO_3 , подвергаются разделению путем экстракции водой и перегонки с паром. Там же содержатся некоторые сведения о зависимости оптимальной температуры окисления и выхода адипиновой кислоты от концентрации нафтената кобальта (табл. 34).

Таблица 34

Зависимость оптимальной температуры окисления и выхода адипиновой кислоты от концентрации нафтената Co

Концентрация нафтената Co , % · 10 ⁴	5	20	50
Оптимальная температура окисления, °С	155	145	138
Глубина окисления, %	12	12	12
Выход адипиновой кислоты (после доокисления HNO_3), % . .	69,9	72,4	75,7

Схема процесса изображена на рис. 103. Окисление проводится при температуре 153°, давлении 9 ат и содержании нафтената кобальта 10⁻⁴% (считая на металл) в трех последовательно соединенных реакторах 1, снабженных холодильниками для непрерывного отделения воды, образующейся в ходе реакции. Окисленный циклогексан (глубина окисления 11—12%) поступает сразу в экстрактор 2, куда добавляется вода в количестве, достаточном для растворения образующейся адипиновой кислоты. После охлаждения слои разделяют 3, из водного слоя отгоняют с паром летучие компоненты 4, которые после отделения воды 5 смешивают с органическим слоем, поступающим из 3. Смесь продуктов поступает на азеотропную отгонку циклогексана 6, который отделяют от воды 7 и рециркулируют. Полученные продукты А подвергают разгонке с паром 8, в результате

чего с выходом 65,5% от их веса получается смесь соединений В следующего состава: циклогексанол — 29,2, циклогексанон — 26,5, циклогексилформиат — 3,49, высокомолеку-

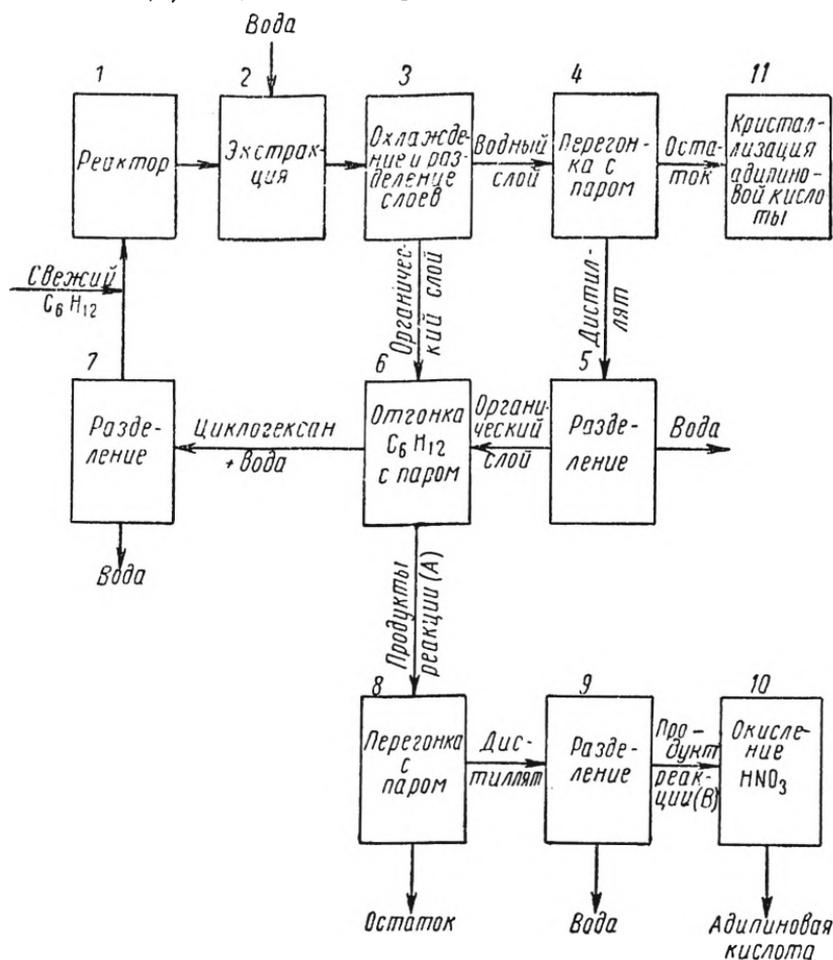


Рис. 103. Схема производства адипиновой кислоты с предварительным разделением продуктов реакции [20]

лярные сложные эфиры, считая их как циклогексилвалерат, — 1,93, 1,2-циклогександиол — 0,53, монокарбоновые кислоты, считая их как валериановую, — 3,29 вес. %.

Получение адипиновой кислоты 10 может производиться окислением азотной кислотой как суммарной смеси продук-

тов А, так и соединений, летучих с паром В. В табл. 35 приведены результаты для А и В.

Таблица 35

Состав кислот в продуктах окисления азотной кислоты

Соединение	Выход продукта, вес. %	
	А	В
Адипиновая кислота	92,1	120,5
Глутаровая кислота	11,9	4,9
Янтарная кислота	7,1	1,9
Расход HNO_3 , % к весу окисленного продукта	128	102

В результате всех этих операций за счет некоторого снижения выхода (на 6—10%) получают более чистую адипиновую кислоту и сокращают расход азотной кислоты. Кроме того, некоторое количество адипиновой кислоты получают в кристаллизаторе 11.

В патенте [21] указывается, что уменьшение выхода полезных продуктов окисления циклогексана (циклогексанол, циклогексанон, адипиновая кислота, гидроперекись циклогексана) связано с образованием в процессе реакции хорошо растворимых в воде веществ, природа которых не устанавливалась. С этим согласуется и другое наблюдение: большие добавки циклогексанона и циклогексанола к циклогексану до начала его окисления хотя и понижают выход полезных продуктов, образующихся из циклогексана, однако не в такой сильной степени, как это наблюдается при эквивалентном превращении циклогексана в кетон и спирт.

Исходя из этого, авторы предлагают проводить экстракцию циклогексана водой в процессе его окисления. Присутствие воды в зоне реакции сказывается отрицательно на протекании окисления. В связи с этим, как и в более ранних патентах, в патенте [21] предлагается проводить непрерывную азеотропную отгонку воды, образующейся в ходе реакции, а экстрагирование окисленного циклогексана осуществлять вне реактора в специальном экстракторе. Экстрагированный циклогексан может быть направлен на дальнейшее окисление в тот же реактор или в следующий.

Авторами рассмотрена схема с тремя последовательно работающими реакторами. В каждом из них глубина окисле-

ния составляет 3—4%, а в целом равна 10,4—11,4%. В табл. 36 приведены данные, характеризующие два процесса: с междустадийной экстракцией циклогексана водой и без нее. В обоих случаях окисление проводилось при температуре 153—155°, содержании нафтната кобальта 10—1% (на металл) и давлении 9 ат. Кислород полностью поглощался. Среднее время пребывания циклогексана в одном реакторе составляло около 15 мин.

Таблица 36

Характеристики трехступенчатого процесса с междустадийной экстракцией циклогексана водой и без нее

Соединение	Выход на прореагировавший циклогексан*					
	с экстракцией, глубина реакции 10,4 мол. %			без экстракции, глубина реакции 11,4 мол. %		
	I	II	III	I	II	III
Циклогексанон	23,4	25,2	31,0	28,5	29,2	29,2
Циклогексанол	40,5	40,9	36,0	43,7	33,6	29,0
Гидроперекись циклогексила	10,3	8,8	6,9	9,7	3,5	2,0
Адипиновая кислота	6,1	5,8	6,5	6,0	7,5	9,7
Сумма полезных продуктов	80,3	80,7	80,4	87,9	73,8	69,9
CO ₂	1,9	2,3	2,8	2,2	2,9	3,3
Другие кислоты	7,0	5,4	4,9	6,1	7,0	8,0

* Степень конверсии циклогексана в каждом реакторе составляет 1/3 от общей глубины. Для реакторов II и III указан суммарный выход с учетом реакции в предшествующих реакторах.

Из таблицы видно, что в первом случае общий выход полезных продуктов заметно выше, чем во втором, и практически не зависит от глубины процесса. В патенте также указано, что выход полезных продуктов повышается, если циклогексан, отделяемый в процессе азеотропной отгонки воды из двух последних реакторов, направлять в головной реактор.

Полученные продукты могут поступать на доокисление азотной кислотой непосредственно или после предварительной отгонки летучих соединений [20].

Из рассмотренных работ видно, что благоприятные результаты (выход и качество продуктов) получены при малых глубинах окисления. Увеличение глубины свыше 10—15% ведет к сильному возрастанию побочных процессов, уменьшающих выход полезных продуктов. В связи с этим были сделаны попытки найти такие условия проведения ре-

акции, которые позволили бы получать хорошие результаты при больших глубинах окисления [23, 24]. Авторы этих патентов предложили проводить окисление циклогексана, растворенного в инертном к окислению веществе. В качестве таких растворителей были предложены ацетон [23] и третичный бутанол [24].

Результаты 6-часового окисления циклогексана в смеси с ацетоном при температуре 127—132°, давлении 10 ат и добавках циклогексанона и катализатора (смеси равных количеств адипатов Со и Мп по 0,2% каждого от веса циклогексана) приведены в табл. 37. Как видно, при глубинах, превышающих вдвое и втрое применяемые обычно, выход адипиновой кислоты весьма высок. Большая часть адипиновой кислоты (см. табл. 37) получается непосредственно, меньшая — доокислением продуктов реакции азотной кислотой. Это позволяет приблизительно втрое сократить расход азотной кислоты. Ацетон окислению практически не подвергается — в течение 6-часового окисления при 123—126° образуется всего лишь 0,65% уксусной кислоты. Возврат ацетона составляет не менее 95—97%.

Таблица 37

Окисление циклогексана в смесях с ацетоном

Содержание в смеси ацетона, вес. %	Добавка циклогексанона, вес. %	Глубина окисления, %	Выход адипиновой кислоты, %	Суммарный выход после доокисления азотной кислотой, %
30	0,7	38	53,0	77,8
40	0,6	32	49,2	81,5
50	0,5	24	58,5	86,0

Не меньший интерес представляют результаты по окислению циклогексана в присутствии *трет*-бутанола [24]. Содержание его в смеси может составлять 10—75%. Даже при больших глубинах окисления смесь продуктов остается гомогенной. Образовавшуюся в реакции воду, бутанол и циклогексан отгоняют в виде тройной азеотропной смеси, которая образует два слоя, верхний содержит 1,2% воды и нижний — около 80%. Верхний слой, содержащий также циклогексан, может направляться на рециркуляцию после доведения отношения углеводород: бутанол до нужной величины. Потери бутанола невелики.

Из примеров, описанных в работе, следует, что добавки третичного бутанола способствуют также увеличению скорости окисления; так, при 136—137° и одинаковой скорости пропускания воздуха степень использования кислорода при окислении одного циклогексана составляла в течение опыта в среднем 35%, а при окислении смеси циклогексана с бутанолом (2:1) — 76%, т. е. скорость окисления возрастала приблизительно вдвое. Из табл. 38 видно, что при окислении с добавками бутанола заметно возрастает также выход полезных продуктов.

Таблица 38

Окисление циклогексана в присутствии *трет*-бутанола

Предмет измерения	Условия окисления и выход продуктов на прореагировавший C ₆ H ₁₂ , мол. %	
	без растворителя	циклогексан+ бутанол (1:2)
Время окисления	2,0*	3,5*
Глубина реакции	14	52
Адипиновая кислота	26	33
Циклогексанол+циклогексанон	18	25
Сумма полезных продуктов	44	58

* Часы.

Помимо рассмотренных работ, значительный интерес представляет также ряд патентов, посвященных получению адипиновой кислоты путем окисления циклогексана связанным кислородом, а также озоном.

В главе X была рассмотрена работа, из которой следовало, что двуокись азота может окислять циклогексан при сравнительно низких температурах. Основываясь на этом результате, был предложен метод [25] непрерывного окисления циклогексана до адипиновой кислоты двуокисью азота



Образующаяся в реакции окись азота доокисляется до двуокиси чистым кислородом или воздухом и вновь направляется на окисление. Таким образом, двуокись азота служит катализатором (как в нитрозном методе производства серной

кислоты) и ее расходование связано только с затратами на побочные процессы и механические потери.

Схема процесса изображена на рис. 104. Окисление циклогексана до адипиновой кислоты происходит при обычном давлении в реакторе 1, в котором с помощью циркуляции воды через рубашку 2 поддерживается температура 50°. Свежий циклогексан поступает через ввод 3; образующаяся адипиновая кислота и вода собираются в зоне 4, лишенной перемешивания, и извлекаются из реактора через вывод 5. Отходящие газы, содержащие пары воды, окись азота и неизрасходованную двуокись, поступают по трубопроводу 6 в смесительную емкость 7, где они охлаждаются с помощью холодильника 8. При этом большая часть воды конденсируется и собирается на дне емкости 9, откуда выводится с помощью трубопровода 10. Через ввод 11 поступает для восполнения потерь свежая двуокись азота, через ввод 12 — кислород, причем желателен озонированный. Из смесительной емкости

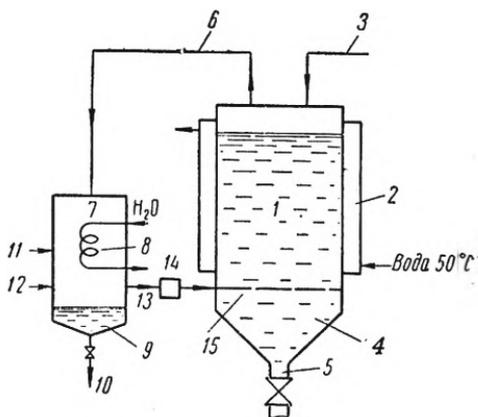


Рис. 104. Схема непрерывного процесса окисления циклогексана до адипиновой кислоты двуокисью азота: 1—реактор; 2—термостатирующая рубашка; 3—ввод циклогексана; 4—зона оседания кристаллов адипиновой кислоты; 5—вывод адипиновой кислоты; 6—вывод отходящих газов; 7—смесительная емкость; 8—холодильник; 9—конденсат; 10—вывод конденсата; 11—восполнение двуокиси азота; 12—ввод кислорода; 13, 14—рециркуляционный трубопровод и насос; 15—кольцевая труба с отверстиями

газы через трубопровод 13 с помощью насоса 14, через кольцевую трубу с мелкими отверстиями 15 подаются в реактор, проходя по дороге подогреватель (на схеме не указан).

Процесс вначале идет медленно, так что в течение первых 44 ч образуется всего лишь 5,14% адипиновой кислоты от загрузки. Однако затем скорость реакции возрастает и достигает при непрерывной работе системы 5% в час от загрузки циклогексана. В патенте рассмотрен ряд возможных вариантов этого процесса и возможность использования катализаторов для его ускорения.

В патенте [26] описан процесс окисления нафтенов также двуокисью азота в присутствии кислорода. На примере окисления *трет*-бутилциклогексана авторы показали, что на выход дикарбоновой кислоты благоприятно влияют добавки смеси уксусной и серной кислот. Авторам удалось достигнуть выхода дикарбоновой кислоты по отношению к использованной двуокиси азота, равного 180% (использование молекулярного кислорода) и по отношению к израсходованному углеводороду 67% при глубине реакции 29%.

Патент [27] посвящен окислению нафтенов (в том числе и циклогексана) озонном. В работе показано, что при температуре 40—80° скорость окисления сильно возрастает, если реакцию проводить в присутствии серной кислоты и бихромат-иона. Опыты были проведены с *трет*-бутилциклогексаном при температуре 50° и обычном давлении. Смесь

Таблица 39
Выход двухосновных кислот при окислении нафтенов с бихроматом

Состав водного слоя, моль/л		Выход дикарбоновых кислот от загрузки, мол. %
H ₂ SO ₄	Na ₂ Cr ₂ O ₇	
0	0	0
4М.	0	8
0	1М.	3,5
4М.	1М.	49

5 г углеводорода и 75—100 г воды, или соответствующего раствора, помещали в стеклянный реактор барботажного типа и через него в течение 6 ч пропускали озонированный кислород, содержащий 5% озона. Результаты приведены в табл. 39.

Видно, что скорость реакции особенно сильно увеличивается в результате совместного присутствия бихромата и серной кислоты в водном слое.

§ 3. Окисление циклогексана до циклогексанона и циклогексанола

Увеличения выхода циклогексанона и циклогексанола достигают обычно путем уменьшения глубины окисления, подбором температуры и концентрации катализатора. Однако, как правило, не удается полностью предотвратить образование адипиновой кислоты, вследствие чего она является побочным продуктом во всех этих процессах.

Основы процесса с использованием в качестве катализатора нафтената кобальта были изложены в патенте [28]. Окисление проводилось при температуре 145—150° и давлении 10—34 ат. Используемый нафтенат кобальта имел кон-

центрацию 0,05%. Дополнительное иницирование достигалось добавками циклогексанона (0,3%). В этих условиях в течение 2—2,5 ч глубина окисления составляла 10,4—10,7% при выходе смеси циклогексанол + циклогексанон 70—77%. В ряде последующих работ даются условия, близкие к рассмотренным выше [29, 30].

В работах [4, 16] проведены исследования по установлению наиболее благоприятных режимов окисления и дано описание схемы процесса получения циклогексанона, удовлетворяющего по своим качественным показателям требованиям для переработки в капролактам. Реакция окисления циклогексана производилась в вертикальном цилиндрическом реакторе при давлениях 18—24 ат, температуре 130—140° и концентрации нафтената кобальта 0,004%. Скорость подачи циклогексана в реактор составляла 55—60 л/ч при расходе воздуха 6,5—12 м³ н. т. д. в час. Время пребывания циклогексана в реакторе было равно от двух до четырех часов. Глубина реакции за один проход составляла 11—12%. Выход продуктов, выраженный в мол. % на прореагировавший циклогексан, был: циклогексанон—32, циклогексанол—35, дикарбоновые кислоты—20%, из них 80% приходится на адипиновую кислоту. Отмечается неблагоприятное действие воды на процесс окисления.

В этих работах дано подробное описание операций выделения и разделения продуктов реакции. Основная часть кислот удаляется растворением в воде, подаваемой в нижнюю часть реактора. Органический слой после отделения воднокислотного слоя промывается раствором щелочи и подвергается ректификации.

Повышение выхода циклогексанона и циклогексанола за счет уменьшения глубины превращения связано с дополнительными энергетическими затратами на отгонку непрореагировавшего циклогексана. В патенте [31] показана принципиальная возможность использования для этих целей тепла, выделяющегося при окислении циклогексана. В качестве весьма эффективного стимулятора реакции предложен тетрагидрофуран (добавка 1%). Описано также совместное использование тетрагидрофурана и нафтената кобальта. Схема аппарата для окисления показана на рис. 105.

Цилиндрический реактор 1 имеет внутреннее и наружное отделения (2 и 3), объемы которых относятся, как 1:3. Внутреннее отделение заполняют циклогексаном с добавленными к нему инициаторами, нагревают до необходимой температуры (на схеме нагреватель не показан) и через

ввод 6 подают воздух. После того как реакция началась, нагрев выключают и начинают подавать из сборника 4 по трубопроводу 5 в нижнюю часть объема 2 циклогексан.

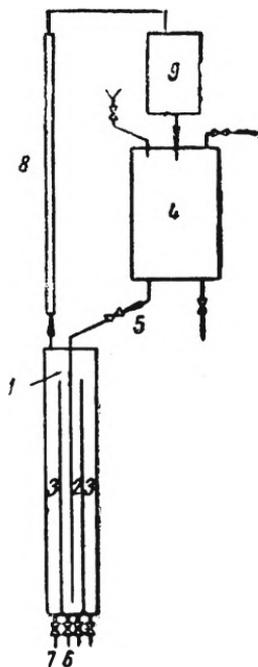


Рис. 105. Схема непрерывного процесса окисления с использованием тепла реакции для отгонки непрореагировавшего циклогексана: 1—реактор; 2, 3—внутреннее и наружное отделения реактора; 4—сборник для циклогексана; 5—трубопровод для подачи циклогексана в реактор; 6—подача воздуха; 7—подача азота; 8—дефлегматор; 9—холодильник

Вытесняемый свежими порциями окисленный циклогексан стекает по наружным стенкам объема 2 в нижнюю часть объема 3, куда подают через 7 ток азота. Пары циклогексана и продуктов его окисления, увлеченные азотом, поступают в дефлегматор 8, где происходит отделение высококипящих компонентов, которые собираются в нижней части объема 3. В холодильнике 9 происходит отделение газов от циклогексана, который стекает в сборник 4. По мере расходования циклогексана на дне объема 3 собираются продукты окисления, которые могут периодически или непрерывно отводиться. Управление процессом достигается путем изменения скорости подачи циклогексана в объем 2. При возрастании температуры сверх заданной величины подачу циклогексана увеличивают, чем добиваются большего теплосъема и понижения температуры.

Наряду с описанием двух лабораторных опытов в патенте приведены результаты окисления в реакторе, объем которого равен 1350 л, снабженном как нагревателем, так и холодильником. В реактор загружали 1000 л циклогексана, к которому было добавлено 350 г нафтената кобальта, растворенного в 1 л тетрагидрофурана. Раствор приготавливали на холоду с последующим кипячением в течение 15 мин. Реактор был заполнен азотом до давления 10 ат и нагрет до 135°. После этого начинали подачу воздуха со скоростью 80 м³/ч и выключали нагрев. Через 15 мин включали холодильник и начинали подавать циклогексан так, чтобы температура поддерживалась около 135°. Окисление продолжали 2 ч. Скорость окисления не указана.

В лабораторных опытах, проводимых в тех же условиях, но в реакторах меньшего объема, достигалась скорость превращения, равная 30% в час от веса циклогексана, находящегося в объеме 2. Выход полезных продуктов составил 81,6% на прореагировавший циклогексан; состав их: циклогексанол — 39, циклогексанон — 39,6, адипиновая кислота — 3 мол. %, остальное — высокомолекулярные нейтральные соединения.

Недостатком этого процесса является необходимость использовать по соображениям взрывобезопасности азот для продувания реактора. Очевидно, что при соответствующем конструктивном оформлении вынос циклогексана из реактора может осуществляться с помощью отходящих газов, которые практически не содержат кислорода.

При окислении до продуктов указанного выше состава на каждый моль прореагировавшего циклогексана выделяется около 70 ккал тепла. Испарение циклогексана в реакторе происходит при температуре 130—135°, на что требуется 6,5 ккал/моль [32]. Таким образом, если исключить потери тепла, то за счет превращения одного моля циклогексана в продукты реакции можно испарить около десяти молей циклогексана. Следовательно, теоретическая глубина окисления за один проход, при которой возможен процесс, описанный в этом патенте, составляет около 10%. При такой глубине в обычных условиях образуется значительно больше адипиновой кислоты, чем это указано в работе. Возможно, что для получения удовлетворительных результатов необходимо достижение меньших глубин, что потребует применения нагрева. В любом случае использование тепла реакции может сократить расходы на выделение продуктов.

Помимо кислот, побочными продуктами окисления являются также сложные эфиры, которые затрудняют выделение основных веществ. Предотвращению эфиروобразования как в ходе реакции, так и в процессе переработки продуктов окисления посвящены патенты [33, 30]. В первом из них предлагается проводить окисление циклогексана в присутствии добавок воды (10—15% по отношению к циклогексану), что требует, естественно, более высоких температур. Окисление проводится без катализатора, при давлении 35 ат и температуре 165—170°. В рассмотренном примере добавка воды составляла 12,6%. В течение двух часов была достигнута глубина реакции, равная 13,2%, при этом в сложные эфиры было связано 19,8% всего образовавшегося циклогексанола. При обычном окислении [4] до глубины 12%

получено в виде сложных эфиров 28% циклогексанола, из чего следует, что эффект использования воды в общем невелик.

Авторы патента [30] для уменьшения процесса эфирирования предлагают проводить кратковременное окисление и, следовательно, применять высокие температуры с последующей быстрой отгонкой циклогексана и летучих продуктов от образующихся в реакции кислот. При температуре 160° и содержании нафтената кобальта 0,05% глубина реакции 11% достигается в течение 8 мин. Затем смесь поступает в пленочный испаритель, где отгоняют все вещества, кипящие в пределах 200°. Летучие соединения поступают на ректификацию, где отгоняют циклогексан и разделяют остальные продукты. Таким образом удается снизить количество циклогексанола, связанного в виде эфиров, до 1,5—2,5%.

В патентах [34—36] описана полная схема непрерывного процесса окисления циклогексана с использованием серии последовательно расположенных реакторов (2—3 реактора), а также ряд ее усовершенствований. Схема процесса подобна описанной в патентах [21, 22] и в основном отличается тем, что в ней отсутствует постоянное водоотделение в процессе реакции, а помимо экстракции водой в процессе перемещения продуктов из одного реактора в другой введена по крайней мере еще одна экстракция щелочью или содой. Окисление ведется при температуре 140°, давлении 30—40 ат и концентрации нафтената кобальта $4 \cdot 10^{-4}\%$ в пересчете на металл. Скорость окисления составляет около 7% в час от загрузки циклогексана во всех реакторах, при глубине реакции 5,6%. Конечный продукт содержит 40% циклогексанола, 35% циклогексанона и 25% высококипящих соединений кетонного характера.

При окислении в описанных выше условиях на стенках реакторов осаждаются продукты полимеризации, которые препятствуют непрерывному проведению процесса. На каждые 1000 т получаемых циклогексана и циклогексанола образуется 1—2 т этих продуктов. В патенте [35] предлагается подаваемый в первый реактор свежий циклогексан предварительно промывать кислой водой, получаемой в процессе экстракций окисленного циклогексана. При этом часть кислот, эфиров и перекисей переходит в углеводород. Использование обработанного таким образом циклогексана позволяет избежать образования осадка полимерных продуктов на стенках. Для предотвращения образования полимерных

продуктов в последующих реакторах рекомендуется процесс водной экстракции регулировать таким образом, чтобы в циклогексане сохранялось некоторое количество кислых продуктов.

Со всеми усовершенствованиями в двух последовательных цилиндрических реакторах объемом 4 м³ каждый при подаче 7 т циклогексана в час получают ежедневно 110 кг циклогексанона, 160 кг циклогексанола и 140 кг кислот. Глубина превращения за проход составляет 5,9%.

В патенте [37] рассмотрено влияние на выход циклогексанола и циклогексанона добавок уксусной кислоты в количестве от 0,005 до 0,1 моля на моль углерода. Было установлено, что небольшие добавки (0,01 — 0,05 моля кислоты на моль циклогексана) улучшают выход кетона и спирта. Наилучшие результаты получены при малой глубине окисления, равной 5%.

Патент [38] посвящен получению циклогексанола путем гидрирования освобожденной от кислот смеси продуктов окисления циклогексана. Из 1500 г исходного материала получается 1339 г чистого циклогексанола.

Рядом специфических особенностей отличаются процессы, в которых получение циклогексанона и циклогексанола ведется с использованием гидроперекиси циклогексила. Последняя является главным первичным продуктом окисления циклогексана, но в условиях каталического окисления в стальных реакторах ее концентрация чрезвычайно мала. Если процесс окисления циклогексана проводится без катализатора в реакторе, имеющем покрытие, которое не катализирует распада гидроперекиси, то ее концентрация может достигать значений, представляющих технологический интерес. Как правило, в момент достижения максимальной концентрации количество кислот и эфиров в смеси весьма мало, и выход гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона близок к 100%.

При окислении циклогексана в реакторе с танталовым покрытием [39] при глубине реакции 5% концентрация гидроперекиси составляет 1,57 вес. %. В качестве катализаторов ее распада могут быть использованы серная кислота (добавка 1%, нагревание до 100° в течение 5 мин), нафтенат кобальта, перхлорная кислота, трехфтористый бор. Распад гидроперекиси может быть проведен при той концентрации, в которой она образуется в реакции, или после частичной отгонки циклогексана. При распаде с преимущественным выходом образуется циклогексанон. Общий выход кетона и

спирта на прореагировавший циклогексан близок к количественному.

В патенте [40] предложен ряд гетерогенных катализаторов, обеспечивающих распад гидроперекиси с высокой скоростью в относительно мягких условиях. Результаты работы представлены в табл. 40 (температура 70°, время — 15 мин).

Интересно, что в большинстве случаев молярное количество образующихся кетона и спирта больше, чем количество распавшейся гидроперекиси. По мнению авторов, это связано с окислением циклогексана, используемого в качестве растворителя, гидроперекисью.

Таблица 40

Распад гидроперекиси циклогексана в присутствии катализаторов

Катализатор	Глубина распада, %	Молярное отношение образовавшихся спирта и кетона к разложившейся гидроперекиси	Отношение кетона к спирту, образовавшегося при распаде гидроперекиси
Окись кобальта (CoO)	85—90	1,04	2,9
Окись ванадия на окиси алюминия . . .	60—65	1,14	2,6
Сульфид молибдена .	50—70	1,00	—
Платина на угле . . .	60—85	1,09	1,35
Окись кобальта на активированном угле	75	1,03	1,3

В патентной литературе получили освещение также вопросы разделения и переработки продуктов окисления циклогексана, не нашедшие отражения в основных патентах. Одна часть этих работ посвящена усовершенствованию техники выделения и очистки основных продуктов [41—46], а также побочных, представляющих технологический интерес [47, 48] (низшие дикарбоновые кислоты, ε -окисапроновая кислота и ее эфиры). В другой части патентов рассмотрены вопросы получения адипиновой кислоты путем окисления молекулярным кислородом циклогексанола [49—56] и циклогексанона [57, 58], получения моноальдегида адипиновой кислоты окислением циклогексанона [59] и циклогексиловых эфиров адипиновой кислоты путем совместного окисления воздухом смеси циклогексанона и циклогексанола [60].

§ 4. Перспективы развития способов окисления циклогексана

Сопоставление опубликованных данных позволяет высказать ряд предположений о путях совершенствования методов и технологии процессов окисления. Как можно было

видеть из изложенного выше материала, метод, примененный для проведения реакции окисления, в значительной степени предопределяет всю технологическую схему разделения и очистки продуктов окисления. Поэтому вопросы режима окисления и применяемых катализаторов должны быть всегда в центре внимания. Между тем на протяжении всего периода работы над изысканием способов эффективного проведения реакции методы, описанные в большинстве патентов, изменились лишь весьма незначительно.

При окислении циклогексана до адипиновой кислоты наиболее разработанным является двухстадийный процесс с доокислением азотной кислотой. Естественно, что значительно более экономичны должны быть одностадийные методы, не требующие расхода азотной кислоты. На основании данных ряда работ [16, 34] можно заключить, что методы одностадийного окисления, основанные на извлечении адипиновой кислоты водой или водным раствором щелочи непосредственно в реакторе, имеют ряд существенных недостатков. Главный из них — это необходимость значительно повышать температуру реакции в связи с тормозящим действием воды. Даже при умеренных глубинах реакции это приводит к сильному возрастанию процессов деградации и сильному загрязнению целевых продуктов.

С другой стороны, как следует из работ [4, 15, 20, 21, 34], образующаяся адипиновая кислота может быть с успехом отделена от остальных продуктов реакции и циклогексана экстракцией водой вне зоны реакции. При этом извлекается лишь весьма незначительная часть других продуктов окисления, и такая операция не ухудшает способности циклогексана к дальнейшему окислению. Можно полагать, что путем рециркуляции циклогексана процесс его превращения в адипиновую кислоту может быть проведен с участием только молекулярного кислорода. Для того чтобы избежать деградации адипиновой кислоты, и в этом случае, по-видимому, более выгодно вести окисление при небольших глубинах.

Другой возможный вариант одностадийного процесса получения адипиновой кислоты может строиться на основании результатов по окислению циклогексана в инертных растворителях [23, 24]. К сожалению, этот вопрос изучен недостаточно. Однако уже сейчас можно считать, что если даже не удастся в этом случае построить процесс, совершенно не потребляющий азотную кислоту, то наверняка имеется возможность достигнуть ее значительной экономии.

Одностадийный процесс получения адипиновой кислоты

окислением циклогексана двуокисью азота [25] также может представлять интерес. В патенте не указаны потери двуокиси азота и циклогексана на побочные процессы. Судя по данным [26], эти потери довольно велики. Если вопрос о регенерации двуокиси азота получит благоприятное разрешение, то процесс будет представлять несомненный интерес, так как его можно будет проводить при обычных давлениях.

При окислении циклогексана молекулярным кислородом трудно ожидать выходов адипиновой кислоты, существенно превышающих 80%. Это связано не только с деградацией адипиновой кислоты в результате реакции окислительного декарбоксилирования. На стадиях превращения циклогексана в гидроперекись циклогексила, распада гидроперекиси с образованием циклогексанона и циклогексанола, окисления циклогексанола в циклогексанон и последнего в α -гидроперекись циклогексанона потери на побочные реакции невелики (см. схему окисления, гл. VI). Наибольшие потери происходят при распаде α -гидроперекиси циклогексанона и окислении адипинового альдегида. Это подтверждается тем, что при окислении меченного радиоактивным углеродом циклогексанона выход меченой адипиновой кислоты составляет около 75% (см. гл. VI, § 5).

Из сказанного следует, что для повышения выхода адипиновой кислоты при окислении циклогексана молекулярным кислородом следует провести более подробное изучение механизма двух последних промежуточных реакций и найти условия и катализаторы, при которых они протекают без значительного образования побочных продуктов. По-видимому, этому способствует проведение окисления циклогексана в присутствии небольших добавок двуокиси азота (см. гл. VII, § 6). Роль окислов азота в этом случае, помимо увеличения скорости зарождения, сводится также к быстрому окислению адипинового моноальдегида в кислоту, минуя многочисленные стадии, возникающие при обычном окислении, прохождение которых сопряжено со значительным количеством побочных процессов.

Обычно применяемые катализаторы — соли металлов переменной валентности — выполняют в реакции окисления две функции. Первая из них — обеспечение быстрого зарождения активных центров, вторая — регулирование состава промежуточных продуктов. При одностадийном окислении циклогексана до адипиновой кислоты вторая функция катализатора не существенна. Поэтому в ряде случаев можно вообще отказаться от применения солевых катализаторов,

используя добавки легкоокисляющихся веществ (циклогексанон, тетрагидрофуран) или газовое инициирование реакции.

Из нейтральных промежуточных продуктов реакции наибольший интерес представляет циклогексанон. Так как в процессе реакции даже при относительно небольших глубинах (5—12%) образуется смесь продуктов, то это требует довольно сложной схемы их разделения и очистки. Для превращения циклогексанола в циклогексанон необходима еще одна дополнительная операция — дегидрирование.

Дальнейшее совершенствование процесса получения циклогексанона может быть достигнуто путем повышения выхода смеси циклогексанон — циклогексанол, увеличения глубины окисления при сохранении высоких выходов кетона и спирта и улучшения методов выделения целевых продуктов. Естественно, что ни одна из этих задач не может решаться в отрыве от другой.

Увеличение выхода кетона и спирта важно не только и не главным образом с точки зрения полного использования циклогексана. Как указывалось выше, наибольшее число продуктов образуется в реакции на стадии превращения циклогексанона в адипиновую кислоту. Поэтому если в процессе получения циклогексанола и циклогексанона образуются значительные количества адипиновой кислоты, то это неизбежно усложняет процесс очистки конечных продуктов.

Наиболее эффективным из известных в настоящее время методов увеличения выхода циклогексанона и циклогексанола является уменьшение глубины реакции. Однако, хотя при малых глубинах окисления выходы кетона и спирта велики, затраты на их выделение путем ректификации сильно возрастают. Эти затраты могут быть до некоторой степени компенсированы путем использования тепла реакции [31], тем не менее даже при этом условии повышение выхода является желательным.

До настоящего времени не найдены такие катализаторы, с помощью которых можно существенно повысить глубину окисления при сохранении высокого выхода кетона и спирта. Трудности создания таких катализаторов связаны с тем, что процессы образования циклогексанона и циклогексанола и их дальнейшего окисления с образованием в конечном итоге адипиновой кислоты лимитируются элементарными реакциями одного и того же перекисного радикала с молекулами этих соединений и циклогексана. Поэтому выход кетона и спирта определяется, помимо глубины, отношением кон-

стант этих элементарных процессов, которое практически не зависит от характера используемых катализаторов (см. гл. VIII, § 7).

Учитывая легкую окисляемость циклогексанона и циклогексанола, следует считать, что наиболее доступным методом повышения их выхода является увеличение температуры при соответствующем сокращении времени реакции. Как можно судить исходя из общих закономерностей окисления циклогексана при умеренных температурах, с повышением температуры в составе продуктов реакции количество циклогексанола будет сильно преобладать над количеством циклогексанона. О других возможных затруднениях, возникающих в связи с применением высоких температур, судить в настоящее время трудно, однако можно рассчитывать на положительный результат при использовании температур до 200°.

Другой метод повышения выхода кетона и спирта сводится к прекращению реакции на стадии образования гидроперекиси циклогексила. В обычных условиях окисления (стальной реактор, использование солевых катализаторов) концентрация гидроперекиси мала и увеличивается практически параллельно с увеличением концентраций циклогексанола и циклогексанона. Это связано с повышенной скоростью распада, и в этих условиях трудно рассчитывать на получение существенного выигрыша.

Окисляемость гидроперекиси циклогексила во много раз меньше, чем у циклогексанона и циклогексанола. Поэтому, если обеспечить такие условия проведения реакции, при которых гидроперекись накапливается в значительных концентрациях, можно значительно повысить выход полезных продуктов. Распад гидроперекиси путем подбора катализатора можно направить почти целиком в сторону образования циклогексанона, практически ничего не теряя на побочные процессы.

Необходимые условия обеспечиваются проведением окисления циклогексана без добавок каких-либо солевых катализаторов (инициаторы типа циклогексанона могут применяться) в реакторах, стенки которых имеют инертное покрытие, не влияющее на распад гидроперекиси. В качестве таких покрытий могут быть, по-видимому, использованы различные эмали, а также некоторые металлы. Возможности процесса, основанного на такой схеме, могут быть проиллюстрированы результатами (табл. 41), получаемыми при окислении в реакторе из стекла (см. гл. IV, § 5).

Продукты окисления циклогексана в стеклянном сосуде

Соединение	Состав продуктов при глубине окисления 4,7 мол. %		Состав продуктов при глубине окисления 8,7 мол. %	
	получено в реакции	после разложения гидроперекиси	получено в реакции	после разложения гидроперекиси
Гидроперекись циклогексила	51	0	41	0
Циклогексанон	25	66	32	65
Циклогексанол	22	32	22	30
Адипиновая кислота	2	2	5	5
Выход смеси циклогексанон—циклогексанол после разложения гидроперекиси циклогексила		98		95

Известны катализаторы, в присутствии которых гидроперекись циклогексила разлагается с образованием около 80% кетона и 20% спирта. Из табл. 41 видно, что при этом может быть получен выход целевых продуктов значительно более высокий, чем в любых из существующих в настоящее время процессах.

В настоящее время получаемый при окислении циклогексана циклогексанол подвергают дегидрированию до циклогексанона. Принципиально тот же результат может быть достигнут с помощью реакции окисления. Известно (см. гл. VI, § 4), что при окислении циклогексана циклогексанол практически количественно превращается в циклогексанон; известно также, что окисление циклогексана с большими добавками циклогексанола может быть проведено с достаточно высокими скоростями, при этом в продуктах реакции заметно возрастает концентрация циклогексанона (см. гл. IV, § 3). Из этого следует, что возможно создание такой схемы окисления циклогексана, в результате которой непосредственно получается циклогексанон. Для этого требуется разработка таких методов выделения циклогексанона из окисленного циклогексана, которые не были бы связаны хотя бы с частичным извлечением циклогексанола. Очевидно, что для этой цели больше всего годятся химические методы. Один из

таких методов с использованием бисульфита натрия был опробован и дал положительный результат [61]. Если остающийся после экстракции циклогексанона углеводород может быть освобожден от примесей, которые мешают процессу окисления (соли, кислоты и т. д.), то такая схема переработки циклогексана может представлять определенный интерес.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ XI

1. Казанский Б. А., Платэ А. Ф., Михайлова Е. А., Либерман А. Л., Батуев М. И., Буланова Т. Ф., Тарасова Г. А. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов комбинированным методом. Сообщение 2. Два бензина из нефтей Казанбулакского месторождения. «Изв. АН СССР», ОХН, 266, 1954.
2. Казанский Б. А., Ландсберг Г. С., Платэ А. Ф., Либерман А. Л., Михайлова Е. А., Бажулин П. А., Батуев М. И., Ухолин С. А., Буланова Т. Ф., Тарасова Г. А. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов комбинированным методом. Сообщение 3. Сураханские бензины. «Изв. АН СССР», ОХН, 278, 1954.
3. Казанский Б. А., Ландсберг Г. С., Платэ А. Ф., Бажулин П. А., Михайлова Е. А., Либерман А. Л., Сушанский М. М., Тарасова Г. А., Ухолин С. А., Воронько С. В. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов комбинированным методом. Сообщение 4. Бензин из туймазинской нефти. Сообщение 5. Бензин из эмбенской нефти. «Изв. АН СССР», ОХН, 457, 865, 1954.
4. Фурман М. С., Гольдман А. М., Олевский В. М., Ручинский В. Р. Каталитическое окисление циклогексана воздухом под давлением. «Химическая промышленность», № 4, 1, 1960.
5. Hamblet C. H., Chance F. S. Oxidation of petroleum cyclohexane, USA. pat. 2557581, 19. VI 1951. Chem. Abstrs., 45, 9255h, 1951.
6. Татевский В. М., ред. Сб. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов». Гостоптехиздат, М., 1960, стр. 22.
7. Иогансен А. В. Ультрафиолетовые спектры поглощения углеводородов. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 4. Гостоптехиздат, М.—Л., 1953, стр. 397, 402.
8. Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехиздат, Л.—М., 1950.
9. Иогансен А. В. Инфракрасные спектры поглощения некоторых углеводородов и характеристические полосы структурных групп углеводородов. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 6. Гостоптехиздат, М., 1957, стр. 481.
10. Hammer C. F., Roe H. R. A differential method for accurate quantitative infrared analyses. *Analyt. Chem.* 25, 668, 1953.
11. Подклетов Н. Е., Брянская Э. К. Газожидкостная хроматография жидких нефтяных углеводородов. «Усп. хим.», 27, 1354, 1958. Кейлеманс А. Хроматография газов. ИЛ, М., 1959.
12. Loder D. J. Oxidation of cyclic compounds. USA pat. 2223493, 3.XII.1940.
13. Krey W., Mittag R., Vollman H. Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure. B.R.D. Pat. 765903, 8.IX.1952.

14. Mittag R. Verfahren zur Herstellung von Oxydationprodukten gesättigter cyclischen Kohlenwasserstoffe. B.R.D. Pat. 878350. I.VI.1953.
15. Badische Anilin und Soda-Fabrik. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuren. B.R.D. Pat. 854505, 4.XI.1952.
16. Фурман М. С., Бадриан А. С., Виноградская М. В., Гольтвяева Н. А. Каталитическое окисление циклогексана (воздухом под давлением) в полупродукты для синтеза капролактама и нейлона. «Тр. ГИАП», вып. 9. Госхимиздат, М., 1959, стр. 248.
17. Hamblet C. H., Mc Alevy A. Adipic acid process. USA pat. 2439513, 13.IV.1948.
18. E. J. du Pont de Nemours and Co. Dibasic carboxylic acids. Brit. pat. 633354, 12.XII. 1949. Chem. Abstrs., 44, 5905b., 1950.
19. Hamblet C. H., Mc Alevy A. Adipic acid process. USA pat. 2557282, 19.VI. 1951.
20. Goldbeck M., Johnson F. C. Process for separating adipic acid precursors. USA pat. 2703331, 1.III.1955.
21. Schueler A. P., Wolff F. A. Liquid phase oxidation of cyclohexane. USA pat. 2825742, 4.III.1958.
22. Schueler A. P., Wolff F. A. Verfahren zur Herstellung von Teiloxydationprodukten des Cyclohexanes. B.R.D. Pat. 1009625, 14.IX.1957.
23. Wadsworth F. T. Cycloalkane oxidation. USA. pat. 2589648, 18.III.1952.
24. Gallo S. G., Morrell C. E. Air oxidation of cycloalkanes. USA pat. 2675407. 13.IV.1954.
25. Karl A. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Adipinsäure durch Oxydation von Cyclohexan. B.R.D. Pat. 1012296. 27.XII.1957.
26. Clingman W. H. Oxidation of naphthenes. USA pat. 2830084. 8.IV.1958.
27. Clingman W. H. Synthesis of carboxylic acids. USA pat. 2849484. 26.VIII.1958.
28. Loder D. J. Production of cyclic alcohols and ketones. USA pat. 2223494. 3.XII.1940.
29. Drossbach O. Verfahren zur Oxydation alicyclischer Kohlenwasserstoffe. B.R.D. Pat. 860491. 22.XII.1952.
30. Bauer K., Schneider R. Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus Cyclonexan und seinen Homologen. B.R.D. Pat. 964237. 23.V.1957.
31. Drossbach. O. Verfahren zur Herstellung cycloaliphatischer Ketone und Alkohole neben Dicarbonsäuren. B.R.D. Pat. 859465. 15.I.1953.
32. Тиличеев М. Д., ред. Сб. «Физико-химические свойства индивидуальных углеводов», вып. 5. Госоптехиздат, М., 1954, стр. 329.
33. Porter E., Cosby J. N., Township M., County M. Process for oxidation of cyclialiphatic compounds. USA pat. 2565087. 21.VIII.1951.
34. Simon W., Waldmann H. J., Plauth E., Corr H., Melan R. Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon durch Oxydation von Cyclohexan. B.R.D. Pat. 1046610. 4.VI.1959.
35. Simon W., Waldmann H. J., Melan R., Plauth E. Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon. B.R.D. Pat. 1047778. 25.VI.1959.
36. Simon W., Waldmann H. J., Göhre O. Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon durch Oxydation von Cyclohexan. B.R.D. Pat. 1065410. 10.III. 1960.
37. Finch H., Furman K. E. Production of cyclic alcohols and ketones. USA pat. 2684984. 27.VII.1954.

38. Schmidt W. Verfahren zur Gewinnung von Cyclohexanol. B.R.D. Pat. 851343. 2.X.1952.
39. E. J. du Pont de Nemours and Co. Preparation of oxidised cyclohexane. Brit. pat. 716820. 2. IV. 1952.
40. Cates H. L., Punderson J. O., Wheatcroft R. W., Stiles A. B. Preparation of oxidation products of cyclohexane. USA pat. 2851496. 9.IX. 1958.
41. Esso Research and Engineering Co. Adipic acid from cyclohexane. Brit. Pat. 738808. 19.X.1955. Chem. Abstrs, 50, 16840g. 1956.
42. Nowotny J. Verfahren zur Trennung von Gemischen aus Cyclohexanol and Cyclohexanon. B.R.D. Pat. 825546. 23.IX. 1949.
43. Plauth E., Waldmann H. J., Simon W. Verfahren zur destillativen Zerlegung von Gemischen cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe und deren Oxydationsprodukten. B.R.D. Pat. 1067429. 7.IV.1960.
44. Giesen J., Deiters W., Kahr K. Process for separation of cyclohexanol and cyclohexanone from reaction mixture obtained by oxidation of cyclohexane. USA pat. 2927944, 8.III.1960.
45. Becke F., Flemming W., Speer W., Woermer A. Reinigung von Dicarbonsäuren. BRD Pat. 868901. 2.III.1953.
46. Hoffmann G., Broich F. Verfahren zum Entfernen von störenden Verunreinigungen aus Cyclohexanol—Cyclohexanon-Gemischen. B.R.D. Pat. 969501, 13.XII.1951.
47. Kögler F. Verfahren zur Gewinnung von Oxalsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure aus ihren Gemischen. B.R.D. Pat. 848805. 8.IX.1952.
48. Bauer K. Verfahren zur Gewinnung von ϵ -Oxycapron-Säureestern aus Gemischen der vorzugsweise kontinuierlichen Oxydation von Cyclohexan mit Luft. B.R.D. Pat. 965903, 21.II.1953.
49. Flemming W., Speer W. Catalytic oxydation of ketones. USA pat. 2005183, 18.VI. 1934. Chem. Abstrs, 29, 5125^a, 1935.
50. Flemming W. Herstellung von Carbonsäuren durch katalytische Oxydation von Ketonen. D.R. Pat. 698970. 20.XI.1940.
51. Flemming W., Becke F. Aliphatic Dicarbonsäuren. D.R. Pat. 725486. 6.VIII.1942.
52. Becke F. Herstellung von Adipinsäure und ihren Homologen. D.R. Pat. 732236. 2.III.1943.
53. Amend W. J. Catalytic oxidation of ketones, as for the production of adipic acid from cyclohexanone. USA pat. 2316543. 13.IV.1941.
54. Prückner H. Catalytic oxidation of ketones, as in the production of adipic acid from cyclohexanone. USA pat. 2341288. 8.II.1944. Chem. Abstrs, 38, 4270, 1944.
55. E. J. du Pont de Nemours and Co. Catalytic oxidation of ketones. Brit. pat. 566110. 14.XII.1944.
56. Speer W. Adipinsäure. D.R. Pat 767813, 30.V.1940. Ch. Zbl., 5396, 1954.
57. Mannes L., Salzmann O. Herstellung von Adipinsäure. D.R. Pat. 747666. 21.IX.1938. Ch. Zbl., 1, 1297, 1945.
58. E. J. du Pont de Nemours and Co. Aliphatic dibasic acids. Brit. pat. 565636. 20.IX.1944.
59. Becke F., Flemming W. Herstellung von aliphatischen Aldehydicarbonsäuren. B.R.D. Pat. 844293. 17.VII. 1952. Chem. Zbl., 288, 1953.
60. Rittmeister W. Herstellung von Dicyclohexyladipinat. D.R. Pat. 763204. 12.XII.1937. Chem. Zbl., 8723, 1953.
61. Шмидт Я. А., Цимбал Ю. М., Рубинская И. К. Химические методы выделения циклогексанола из реакционной смеси. «Химическая промышленность», № 4, 14, 1960.

**Илья Васильевич Березин, Евгений Тимофеевич Денисов,
Николай Маркович Эмануэль**

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

Редактор Коробцова Н. А.
Технический редактор Козлова Т. А.

Сдано в набор 8/III 1962 г. Подписано к печати 4/X 1962 г.
Л-42504. Формат 60×90/16. Печ. л. 19. Уч.-изд. л. 17,30. Изд. № 51
Заказ № 41. Тираж 3500. Цена 1 р. 36 к.

Издательство Московского университета
Москва, Ленинские горы, Административный корпус
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
11	в формуле	10^{-3}	10^3
15	формула внизу	$> k_3 \int_0^{t_{II}} \dots$	$> k_3 \int_0^{t_{II}} \dots$
23	рис. 4	$\left \frac{\pi}{\pi_p} \right $	$1 \left \frac{\pi}{\pi_p} \right $
41	в уравнении 1-м сверху	$RO_2 + RH \rightarrow ROOH - R'$	$RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R'$
49	22-я сверху	так как	т. кип.
125	формула внизу	$C = kt$ и $\frac{dC}{dt} = k =$ $= \text{const}$ $\xrightarrow{-H}$	$C = C_0 kt$ и $\frac{dC}{dt} = C_0 k =$ $= \text{const}$ $\xrightarrow{-H^+}$
142	в уравнении	V'	V^*
182	в уравнении	Фока и Налбадяна	Фок и Налбадяна
257	1-я снизу	$C=NOOH$	$\rangle C=NOOH$
266	в уравнении 2-м сверху		
293	12-я сверху	углерода	углеводорода

Цена 1 р. 30 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1982