

Г. Р. Ярулина, Д. Н. Земский

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ АМИННЫХ ДОБАВОК*Ключевые слова:* окисление этилбензола, ингибиторы, ароматические аминокспирты

Изучается ингибирующее действие опытных стабилизаторов на основе ароматических аминокспиртов. В ходе работы выявлено, что ингибиторы аминного типа оказывают влияние на процесс окисления, замедляя его. Экспериментально определена прямолинейная зависимость увеличения концентрации перекисных соединений и молекулярной массы ингибитора.

Keywords: oxidation of ethylbenzene, inhibitors, aromatic amino alcohols

Studied inhibitory effect of experienced regulators on the basis of aromatic amino alcohols. During the work revealed that inhibitors of amine type of influence on the process of oxidation, slowing it down. Experimentally defined linear dependence of the increase in concentration of peroxide of compounds and molecular weight inhibitor.

Введение

Причиной старения полимеров, окислительной порче смазочных масел, крекинг-бензинов, жиров и т.д. являются нежелательные процессы окисления, подавление которых в настоящее время является важной проблемой [1].

Многочисленные экспериментальные исследования процессов окисления органических соединений (RH) молекулярным кислородом свидетельствуют о том, что окисление всегда протекает по их самой слабой C—H связи как цепная неразветвленная реакция или как радикально-цепной процесс с вырожденным разветвлением [2].

Характерная особенность радикально-цепных окислительных процессов - возможность их резкого замедления путем введения небольших количеств ингибиторов (стабилизаторов) [3].

В результате действия кислорода на углеводород или полимер образуются активные пероксидные радикалы ROO·, которые атакуют полимерную цепь. От концентрации этих радикалов и скорости реакции зависит процесс окисления в целом. По мере накопления гидропероксида ROOH происходит его распад с образованием свободных радикалов, способных генерировать новые цепи окисления.

Имеющиеся данные [4] свидетельствуют о возможности аминных ингибиторов участвовать в реакциях их прямого окисления кислородом воздуха:



Вклад реакции (1) в образование ингибиторных радикалов растет с ростом температуры окисления и концентрации антиоксиданта [5,6].

Пероксидные радикалы являются инициаторами процесса окисления и катализируют его развитие. Ароматические амины являются типичными ловушками пероксидных радикалов. Производные аминов с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами путем передачи водорода, обрывая цепной процесс окисления.

Возможный механизм окисления этилбензола, представляет собой совокупность большого числа элементарных реакций, которые протекают независимо друг от друга. В то же время имеется

определенная взаимосвязь элементарных реакций, обусловленная их ролью в суммарном процессе. В цепных реакциях, например, эта взаимосвязь определяется понятием кинетической цепи, в которой различаются элементарные стадии образования активного центра (атома и радикала), продолжения, обрыва цепи и т.д.

За последнее время обозначилась проблема отсутствия производства отечественных ингибиторов с одновременной дороговизной зарубежных аналогов.

В настоящее время отсутствует совокупность методик изучения взаимодействия сильных окислителей со стабилизаторами, с помощью которой можно было бы прогнозировать их эффективность на стадии синтеза, а также обоснованной точки зрения на механизм действия ингибиторов. Этот вопрос требует серьезного изучения.

В последнее время основные усилия в разработке антиоксидантов были направлены на облегчение работы с ними. Ключевым фактором является однородное распределение антиоксиданта в полимере.

Основным требованием к антиоксидантам, помимо удобства работы, является увеличение их эффективности (продление срока службы изделия) при более низких дозировках, сохранение цвета или прозрачности в тех случаях, когда это необходимо [7,8].

В работе был изучен процесс ингибированного и не ингибированного окисления этилбензола при экспериментальной идентификации ключевых реакций исследуемых механизмов, а также влияние структуры молекул важнейших классов ингибиторов (ароматические амины) на механизм и эффективность их действия.

Экспериментальная часть

Процесс окисления проводили в реакторе периодического действия, который представляет собой стеклянный сосуд. Перемешивание массы жидкости и насыщение ее кислородом осуществляли путем барботажа кислорода через слой окисляющегося углеводорода. Реактор был снабжен обратным холодильником охлаждаемым водой, возвращающим в систему углеводород и конденса-

рующиеся продукты окисления, а также устройством для отбора проб. Температурный режим регулировали при помощи ЛАТРа.

В реактор объемом 150 мл загружали этилбензол и растворенный в нем ингибитор. Процесс проводили при температуре 130 °С и расходе кислорода 2-3 см³/мин. Для исключения испарения и потерь этилбензола холодильник дополнительно оснащали насадкой ловушкой, в которую помещали лед для дополнительного охлаждения.

Для исследования кинетических закономерностей и механизма процесса окисления необходимо измерять концентрации исходного вещества, продуктов реакции и их изменение во времени. Измерение концентрации исходных веществ проводили титриметрическим методом. Титриметрический метод осуществляли следующим образом. В приготовленную коническую колбу 250 см³ вносили цилиндром 10 см³ уксусной кислоты. Пипеткой отмеряли пробу объемом 1 см³. К содержимому добавляли 1,5 см³ раствора йодида калия с массовой долей 50%, колбу закрывали пробкой и выдерживали в темноте в течение 30 мин. По истечении указанного времени приливали 100 см³ дистиллированной воды. Добавляли 1,0 см³ крахмала и незамедлительно титровали выделившийся йод раствором тиосульфата до обесцвечивания раствора.

Массовую долю пероксидных соединений (X, %) рассчитывали по формуле (2):

$$X = (V_p - V_x) \cdot K \cdot C \cdot \Theta \cdot 100 / m \cdot 100, \quad (2)$$

где V_p и V_x – объемы тиосульфата натрия, пошедший на титрование рабочей и холостой пробы исследуемого раствора, мл; K – поправочный коэффициент к концентрации раствора тиосульфата натрия; C – молярная концентрация тиосульфата натрия, моль/дм³; Θ = 69 эквивалентная масса пероксидного соединения, г/моль; m – масса пробы взятая на анализ.

Обсуждение результатов

Основными стабильными промежуточными продуктами реакции окисления этилбензола являются α -фенилэтилгидроперекись (HROOH), фенилметилкабинол (HROH) и ацетофенон (RO).

При недостаточной очистке исходного субстрата при более высоких степенях конверсии среди продуктов реакции были найдены также фенол и бензальдегид, хотя было четко оговорено, что они не являются непосредственными продуктами реакции, а должны рассматриваться как результат побочных реакций, обусловленных наличием примесей. Поэтому эти соединения не входят в набор частиц, выбранных для рассмотрения.

Среди нестабильных промежуточных продуктов главная роль принадлежит перекисным радикалам ($HRO_2^{\cdot}$). Их существование не вызывает сомнений и основывается, в частности, на фундаментальных представлениях о протекании процесса окисления в жидкой и газовой фазах и на непосредственных экспериментальных данных, полученных при помощи метода ЭПР.

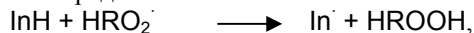
Поскольку HROOH является одним из относительно нестабильных промежуточных соедине-

ний в процессе окисления, то алкоксильный ($HRO^{\cdot}$) и гидроксильный ($OH^{\cdot}$) радикалы должны образовываться при повышенной температуре, когда происходит гомолиз связи $O-O$ в гидроперекиси. Образование молекул спирта и воды является еще одним доказательством существования этих радикалов, принимающих участие в стадиях, предшествующих образованию молекул спирта и воды.

Можно предполагать образование еще двух конечных стабильных продуктов: воды и H_2O_2 . Хотя данные о кинетике их накопления в ходе суммарной реакции отсутствуют. Однако существование на предварительных стадиях радикалов $OH^{\cdot}$ и $HO_2^{\cdot}$ является веским доводом в пользу образования этих соединений.

Основными стадиями ингибирования являются следующие:

1) Взаимодействие молекулы ингибитора с перекисными радикалом:



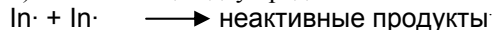
где InH – молекула ингибитора; $HRO_2^{\cdot}$ – перекисный радикал, образующийся в процессе окисления; $In^{\cdot}$ – радикал ингибитора.

2) Рекомбинация радикала $In^{\cdot}$ с перекисным радикалом:



Реакция характеризуется высокой константой скорости ($\sim 10^8$ л/моль·с) и энергией активации близкой к нулю.

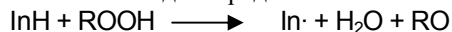
3) Рекомбинация двух радикалов $In^{\cdot}$:



В процессах окисления ингибитор может расходоваться не только при взаимодействии со свободными радикалами, но и по другим побочным реакциям, например в реакции с углеводородом, гидроперекисью или кислородом.

К числу побочных реакций ингибитора принадлежит реакция продолжения цепи их радикалами при взаимодействии с RH_2 и $HROOH$.

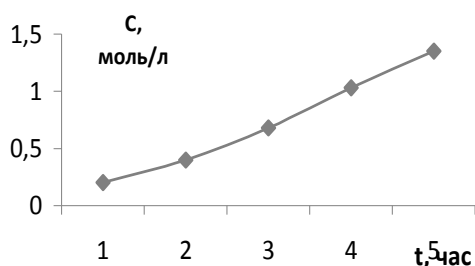
Сам ингибитор может реагировать с $ROOH$ с образованием свободных радикалов:



Кислород очень медленно, но реагирует с ингибиторами в углеводородных растворах.

Для изучения кинетики реакции окисления была проведена серия опытов без ингибитора и с ингибиторами: МОПА, МОПА+КОН+16ОП, МОПА+КОН+29ОП. По средним значениям концентраций построены графики изменения концентрации перекисных соединений.

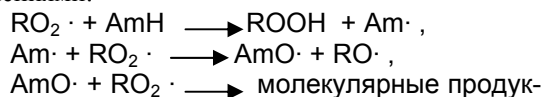
Как видно из графика на рисунке 1, со временем происходит постепенное накопление и увеличение содержания перекисных соединений. Наибольшее значение концентрации наблюдается после 5 часов окисления: $C_5 = 1,35$ моль/л.



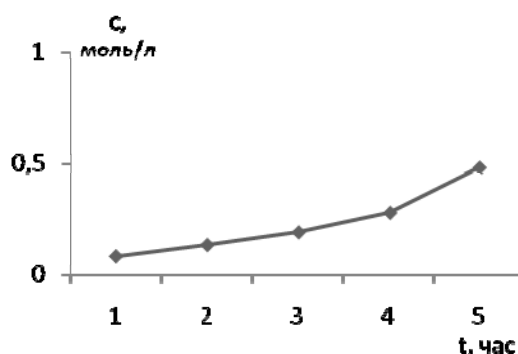
(Условия процесса: T=130 °C, окислитель - кислород, расход кислорода 2-3 см³/мин, без ингибитора)

Рисунок 1 - Зависимость изменения концентрации перекисных соединений в процессе окисления этилбензола без участия ингибитора от времени

Перечень возможных реакций, в которые вступает ингибитор аминного типа в процессе автоокисления органических соединений, т.е. в отсутствии инициатора, можно представить в общем виде уравнениями:



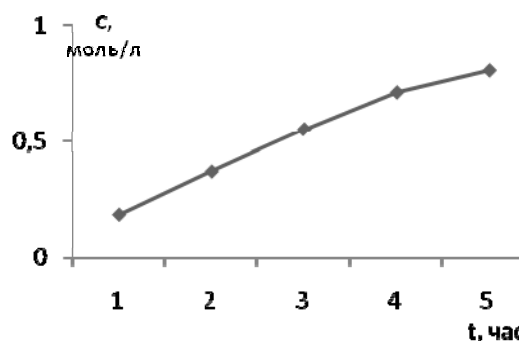
ты



(Условия процесса: T=130 °C, окислитель- кислород, расход кислорода 2-3 см³/мин, ингибитор-МОПА)

Рисунок 2 - Зависимость изменения концентрации перекисных соединений от времени в процессе окисления этилбензола в присутствии ингибитора МОПА

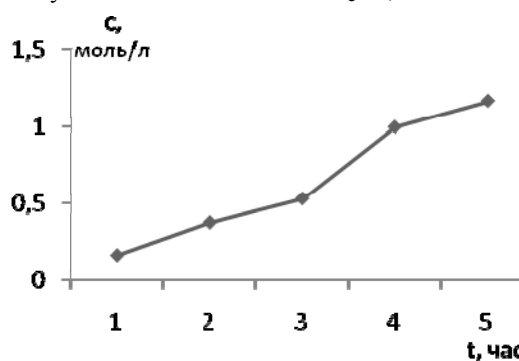
При использовании ингибитора МОПА рост перекисных соединений происходит медленнее (рисунок 2, чем при окислении без ингибитора. После 5 часов окисления их концентрация составила: C₅=0,48 моль/л. Очевидно, что ингибитор МОПА влияет на ход окисления, замедляя реакцию окисления.



(Условия процесса: T=130 °C, окислитель- кислород, расход кислорода 2-3 см³/мин, ингибитор-МОПА+КОН+16ОП)

Рисунок 3 - Зависимость изменения концентрации перекисных соединений в процессе окисления этилбензола в присутствии ингибитора МОПА+КОН+16ОП от времени

По экспериментальным данным рисунка 3 видно, что ингибитор МОПА+КОН+16ОП также замедляет реакцию. Максимальное значение наблюдаем спустя 5 часов окисления: C₅=0,80 моль/л.



(Условия процесса: T=130 °C, окислитель- кислород, расход кислорода 2-3 см³/мин, ингибитор-МОПА+КОН+29ОП)

Рисунок 4 - Зависимость изменения концентрации перекисных соединений в процессе окисления этилбензола в присутствии ингибитора МОПА+КОН+29ОП от времени

На рисунке 4 наблюдается резкий скачок значений концентраций, протекает увеличение количества перекисных соединений спустя 3 часа окисления. Возможно, за 3 часа окисления ингибитор практически израсходовался и реакция пошла с большей скоростью. Максимальное значение концентрации спустя 5 часов окисления: C₅=1,163 моль/л. Это значение является наибольшим среди всех ингибиторов и увеличивалось с ростом молярной массы ингибитора.

Прямолинейную зависимость роста концентрации перекисных соединений от молярной массы ингибитора можно наблюдать на рисунке 5. Чем больше молярная масса, тем большие значения показывает ингибитор.

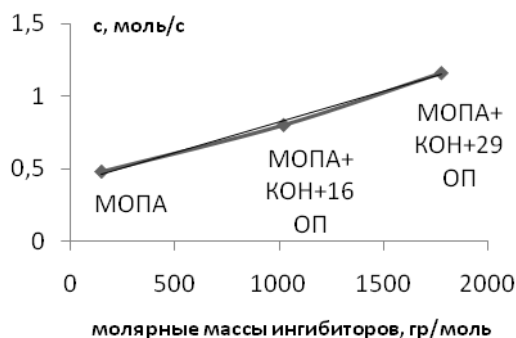


Рисунок 5 - Максимальные значения концентраций перекисных соединений после 5 часов окисления в присутствии ингибиторов

После 5 часов окисления процесс наблюдали уже без подачи кислорода.

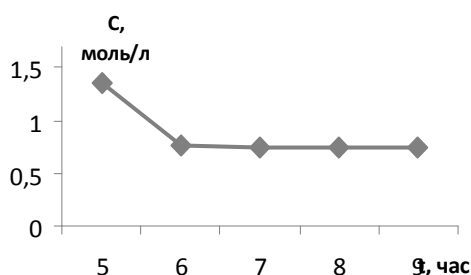


Рисунок 6 - Зависимость изменения концентрации перекисных соединений без подачи кислорода от времени

По графическим данным рисунок 6 видно, что после прекращения подачи кислорода происходит резкое уменьшение концентрации до какого-то постоянного значения. Это говорит о том, что реакция находится на стадии обрыва цепи. Этот процесс включает бимолекулярное взаимодействие радикалов, приводящее к образованию стабильных продуктов.

Аналогичные данные процесса окисления этилбензола без подачи кислорода были получены и для реакций, протекающих с использованием опытных образцов стабилизаторов таких как, МОПА, МОПА+КОН+16ОП, МОПА+КОН+29ОП.

Для всех ингибиторов характерно резкое падение концентрации при отсутствии подачи кислорода, стабилизации процесса, то есть процесс окисления идет по единому механизму для всех ингибиторов. После отключения кислорода частично перекиси распадаются, происходит рекомбинация радикалов с образованием стабильных продуктов. Прямолинейная зависимость значений от молярной массы ингибитора сохраняется.

Известно, что истинная скорость реакции в данный момент времени определяется как первая производная от концентрации по времени.

$$V_{\text{ист}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}$$

где $V_{\text{ист}}$ - истинная скорость реакции, моль/л·с; dC и dt - бесконечно малое изменение концентрации и бесконечно малый промежуток времени.

Построим кинетические кривые изменения скорости для каждого из экспериментов рисунок 7.

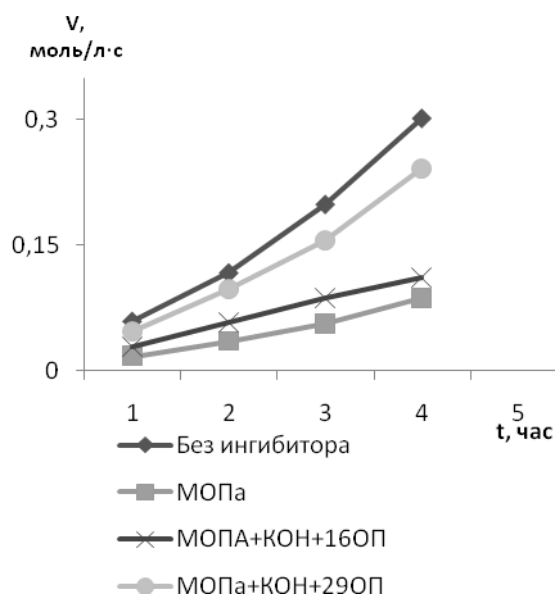


Рисунок 7 - Зависимость истинной скорости реакции v , моль/л·с от времени t , час

Из рисунка 7 видно, что скорость образования количества перекисных соединений изменяется медленнее всего в присутствии МОПА. Кривая скорости этого ингибитора находится ниже всего.

Если процесс гомогенен, то изменение в несколько раз объема системы при сохранении всех условий протекания реакции, включая концентрацию реагентов, приведет к пропорциональному изменению числа актов химического превращения. Следовательно, число актов химического превращения в единице объема и, тем самым, скорость реакции v не изменяется. Таким образом, скорость гомофазного гомогенного химического процесса не зависит от объема реакционной смеси. В данном случае при постоянном объеме скорость прямо пропорциональна количеству вещества.

Если в систему, в которой может идти цепная реакция, добавить достаточное количество ингибитора, то цепная реакция может оказаться практически полностью подавленной и не будет идти до тех пор, пока ингибитор почти полностью не израсходуется.

В результате действия кислорода на углеводород или полимер образуются активные пероксидные радикалы $ROOR\cdot$. От концентрации этих радикалов и скорости этой реакции зависит процесс окисления в целом. По мере накопления гидропероксида $ROOH$ происходит его распад с образованием свободных радикалов, способных генерировать новые цепи окисления. Взаимодействуя с $ROO\cdot$, стабилизатор снижает концентрацию пероксидных радикалов и замедляет окисление. Образующийся при этом радикал In может вступать в реакцию с другими свободными радикалами, давая молекулярные продукты. Вместе с тем, этот радикал

должен быть малоактивным и не должен вступать в побочные реакции.

Являясь восстановителем, ингибитор окисляется не только пероксидным радикалом, но и кислородом и гидропероксидом, что приводит к расходованию ингибитора без обрыва цепи. Ингибитор тормозит окисление, либо обрывая цепи, либо разрушая гидропероксид. Тормозящее действие исчезает, когда ингибитор израсходуется. Длительность тормозящего действия ингибитора зависит от механизма его действия, совокупности реакций, приводящих к торможению, побочных реакций, которые ведут к непроизводительному расходованию ингибитора.

Основное требование при применении метода ингибирования заключается в том, чтобы в присутствии ингибитора скорости реакций:

$RO_2 \cdot + RO_2 \cdot \longrightarrow$ стабильные продукты

$RO_2 \cdot + HRO_2 \cdot \longrightarrow$ стабильные продукты

оказались пренебрежимо малы по сравнению со скоростями обрыва цепи на ингибиторе.

Выводы

В работе исследован процесс ингибированного и не ингибированного окисления этилбензола. Показано, что ингибиторы аминного типа оказывают влияние на процесс окисления, замедляя его.

По экспериментальным данным определено, что зависимость увеличения концентрации перекисных соединений и молекулярной массы ингибитора прямолинейна.

Процесс окисления затрудняют побочные реакции ингибитора. Для того чтобы ингибитор эффективно замедлял реакцию необходимо чтобы скорости этих реакций были пренебрежимо малы по сравнению со скоростями обрыва цепи на ингибиторе.

Литература

1. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). – М.: Наука, 1984. – 376 с.
2. Загородний, С.В. Гидроперекиси алкилароматических углеводородов и их производных / С.В. Загородний // Успехи химии. -1961 г. -№3. -С. 345-377.
3. Furukawa, I. Mechanism of Antioxidation and Antiozonization of Amines for Rubber / I. Furukawa, C Jamachita, T. Kotani // Stabilization of Polymer and Stabilizer Processes. - 1968. - Vol. 85. - P.110-125.
4. Дребезова, Л.П. Использование новых стабилизаторов аминного типа в рецептурах резин / Л.П. Дребезова, И.Н. Пасько, Н.В. Савельева, Т.А. Бойко // Производство и использование эластомеров. - 2002. - № 5. - С. 18-20.
5. Кузьминский, А.С., Кавун, С.М., Кирпичев, В.И. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / – М.: Химия, 1976. – 252 с.
6. Ковтун, Г.А., Плужников, В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – Киев: Наук. думка, 1995. – 244 с.
7. Ярулина Г.Р. Кинетические закономерности оксипропилирования анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - №7. – с.37-41.
8. Ярулина Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – №11. – с.146-149.