

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.29+543.54

Ю. В. Непомнящих, Г. Г. Боркина, С. В. Пучков, А. Л. Перкель

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ИНИЦИИРОВАННОГО ПЕРОКСИДОМ КУМИЛА ОКИСЛЕНИЯ БУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Алифатические карбоновые кислоты являются целевыми продуктами в процессах жидкофазного окисления бутана и высших парафиновых углеводородов молекулярным кислородом [1-3]. Накопление этих соединений в реакционной среде с глубиной процесса приводит к вовлечению карбоновых кислот в радикально-цепной процесс. Наличие карбоксильной функциональной группы должно оказывать влияние не только на реакционную способность ближайших к ней СН-связей, но и на скорость, и на механизмы превращения соответствующих радикальных и гидропероксидных интермедиатов [4-7]. Многообразие радикально-цепных и нецепных превращений, происходящих при окислении карбоновых кислот, а также более низкая (по сравнению с углеводородами) окисляемость кислот, затрудняет изучение состава продуктов, и, вследствие этого, интерпретацию каналов образования последних. Выявленные недавно [6,7] новые механизмы и новые продукты окислительной деструкции β -карбоксихпероксильных радикалов должны быть учтены при прогнозировании и изучении состава продуктов окисления карбоновых кислот. Количественное определение кислородсодержащих соединений в составе продуктов окисления органических веществ представляет собой достаточно сложную аналитическую задачу. Это связано как с их низкими концентрациями в среде окисляемого вещества (субстрата), так и с искажающим влиянием пероксидных и других лабильных интермедиатов окисления на результаты определения большинства кислородсодержащих продуктов методами газожидкостной хроматографии и функционального анализа [8,9].

Цель настоящей работы – разработка и оценка общих подходов к идентификации и количественному определению продуктов инициированного пероксидом кумила окисления *n*-бутановой кислоты. Предполагается, что такие подходы окажутся полезными при изучении продуктов окисления и других алифатических карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутановую кислоту квалификации «ч» выдерживали над безводным сульфатом магния и непосредственно перед окислением фракциониро-

вали в вакууме в токе аргона. Чистота использованной кислоты (по данным ГЖХ метилового эфира) составляла не менее 99.0 ± 0.5 %.

2,3-Эпоксидбутановую кислоту получали обработкой 2-бутеновой кислоты 30 %-м раствором H_2O_2 в присутствии Na_2WO_4 [10]. Т. пл. $84,5^\circ C$; известное значение т. пл. $85^\circ C$ [10]. Чистота полученной кислоты по данным ГЖХ ее метилового эфира составляла не менее 95.0 ± 0.5 %.

3-Бутаноатокси-2-гидроксибутановую кислоту получали нагреванием 2,3-эпоксидбутановой кислоты с избытком бутановой кислоты при $120^\circ C$ в течение 4 часов.

Инициированное пероксидом кумила окисление *n*-бутановой кислоты проводили молекулярным кислородом в манометрической установке в кинетической области поглощения кислорода при $100^\circ C$. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.2^\circ C$.

Содержание 2-гидроксибутановой кислоты определяли методом ГЖХ как в виде метилового эфира (колонка с насадкой, содержащей 5 % силиконового каучука ХЕ-60 на хроматоне N-супер; внутренний стандарт – метилдеканоат), так и в виде его ацетата, получаемого по известной методике (колонка с насадкой, содержащей 5 % силиконового каучука SE-30 на хроматоне N-AW; внутренний стандарт – диметилдекандиоат).

Определение пропилбутаноата методом ГЖХ осуществляли на колонке с насадкой 20 % диэтилленгликольсукцината на хроматоне N-AW-HMDS; внутренний стандарт – метилгексаноат.

γ -Бутиролактон определяли методом ГЖХ на колонке, содержащей 5 % силикона Sp-2100 на хроматоне N-AW-супер; внутренний стандарт – метилдеканоат.

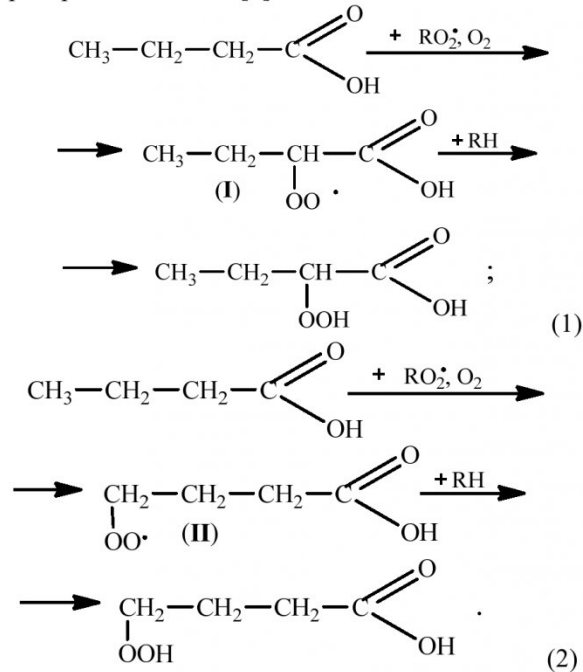
2,3-Эпоксидбутановую и 3-бутаноатокси-2-гидроксибутановую кислоты определяли методом ГЖХ в виде метиловых эфиров. Определение осуществляли на колонке, содержащей 15 % силиконового каучука Carbowax-6000 на хроматоне N-AW-DMCS; внутренний стандарт – метилдеканоат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

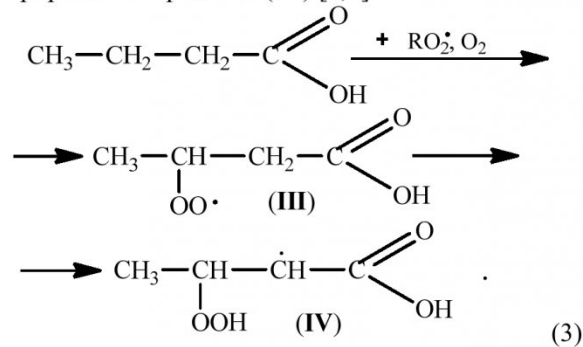
Рассмотрение строения молекулы бутановой кислоты показывает, что она содержит три типа

СН-связей и одну ОН-связь, которые способны взаимодействовать с пероксильными радикалами и, тем самым, участвовать в радикально-цепном процессе.

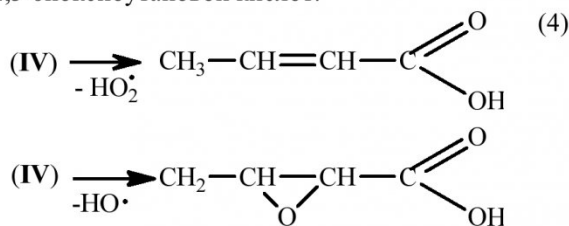
Окисление бутановой кислоты по α - и γ -СН-связям должно приводить к пероксильным радикалам (I), (II), а затем и к соответствующим гидропероксикислам [3]:



В отличие от (I) и (II), пероксильный радикал (III), образующийся при окислении бутановой кислоты по β -СН-связям, не отрывает атом водорода от субстрата, а изомеризуется в углеродцентрированный радикал (IV) [6,7]:

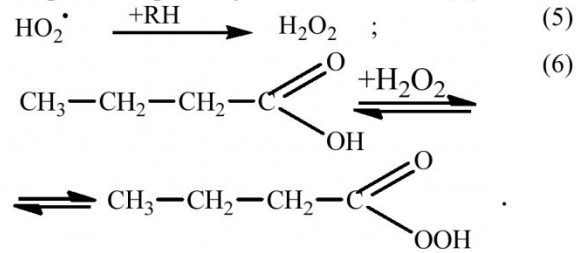


Как было показано в работах [6,7] (IV) способен распадаться с образованием 2-бутеновой или 2,3-эпоксипутановой кислоты:

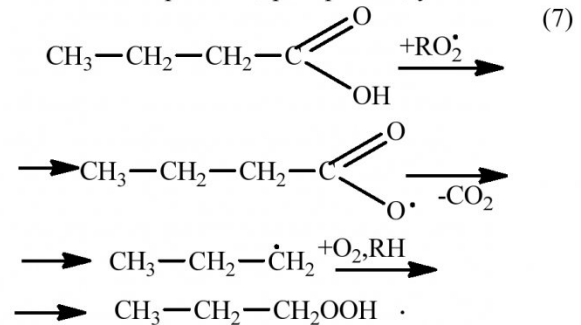


Помимо пероксидных соединений, предпола-

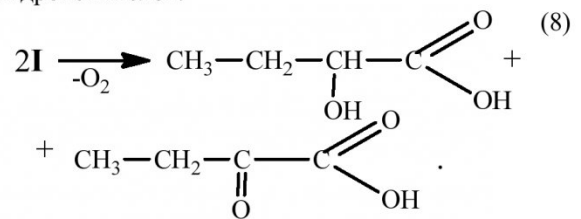
гаемых реакциями (1) - (4), при окислении бутановой кислоты по СН-связям возможно образование ещё двух пероксидных соединений - пероксида водорода и пероксибутановой кислоты [3]:



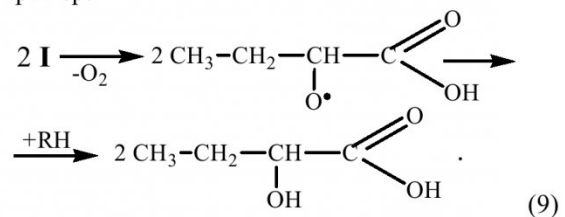
Отрыв пероксильными радикалами атома водорода от карбоксильной группы бутановой кислоты известен как реакция сопряжённого с окислением декарбоксилирования [1,3]. Она приводит к образованию соединения с меньшей молекулярной массой - пропилигидропероксиду:



Наряду с участием в реакциях роста цепей, пероксильные радикалы способны участвовать и в реакциях рекомбинации. Последние могут происходить как с обрывом, так и без обрыва цепей [3,11-13]. Квадратичная рекомбинация с обрывом цепей приводит, как правило, к образованию соединений с гидроксильными и карбонильными функциональными группами, например кето- и гидроксикислот:



При рекомбинации без обрыва цепей образуются два оксильных радикала, которые при взаимодействии с субстратом способны превращаться в соответствующие гидроксикислоты. Например:



Протекание реакций (8) и (9) в условиях коротких цепей окисления будет приводить к параллельному накоплению пероксидных и непероксидных продуктов.

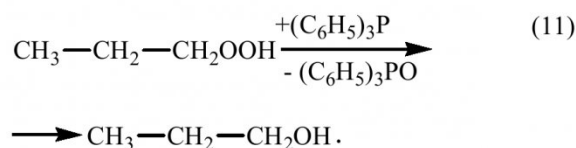
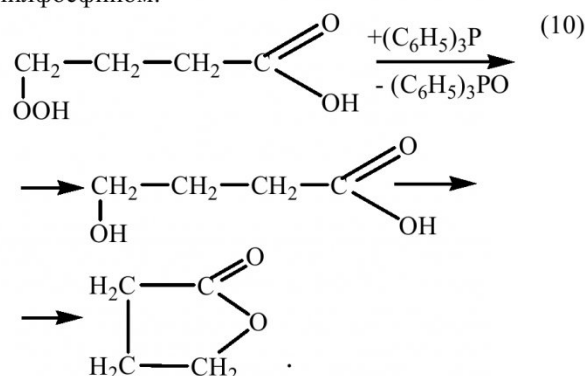
При достаточно длинных цепях окисления основную роль в образовании непероксидных продуктов играют реакции распада пероксидных соединений, которые могут происходить как с деструкцией, так и без деструкции углеродной цепи. Первые при окислении бутановой кислоты будут приводить к низкомолекулярным продуктам, а вторые к соответствующим кето- и гидроксикислотам. Протекание подобных превращений пероксидных соединений в условиях аналитического определения и служит основной причиной их искажающего влияния.

1. Определение пероксидных соединений в продуктах окисления бутановой кислоты

Приведенные выше реакции свидетельствуют о возможности образования при окислении бутановой кислоты изомерных гидропероксидов, пропилигидропероксида, пероксида водорода и пероксибутановой кислоты. Для их определения были использованы разработанные ранее методики раздельного определения H_2O_2 , пероксидов и органических пероксидов [9,14]. Результаты определения содержания органических гидропероксидов, H_2O_2 и пероксибутановой кислоты в окисленной в иницированном пероксидом кумила режиме бутановой кислоте при температурах 363 К и 373 К (концентрация инициатора - 0.006 М) приведены в табл.1.

Органические пероксиды окисленной бутановой кислоты представлены преимущественно 2-гидропероксибутановой кислотой. В существенно меньших количествах в реакционной среде присутствуют её структурный изомер - 4-гидропероксибутановая кислота и 1-пропилигидропероксид.

Если предположить, что 4-гидропероксибутановая кислота и 1-пропилигидропероксид в условиях эксперимента стабильны и не распадаются на соответствующие гидроксисоединения, то они могут быть определены по выходу γ -бутиролактона и 1-пропанола после восстановления реакционной смеси трифенилфосфинем:



Исходя из такого предположения и из результатов определения суммарной концентрации органических пероксидов, концентраций γ -бутиролактона и 1-пропанола можно рассчитать концентрацию 2-гидропероксибутановой кислоты.

Из табл. 1. также видно, что результаты определения пероксибутановой кислоты в окисленной в иницированном режиме бутановой кислоте не зависят от глубины окисления. Они значительно выше, чем можно было ожидать на основании текущих концентраций бутановой кислоты, воды, H_2O_2 и полученной ранее константы равновесия реакции (6) [14].

В специальных опытах по ГЖХ определению

Таблица 1. Результаты определения пероксидных продуктов окисления в окисленной бутановой кислоте (n=8, P=0.95)

Продукт	Время окисления, мин	$(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4$, М	S_r
363 К			
органические пероксиды (суммарное содержание)	150	3.35±0.11	0.04
	210	4.08±0.17	0.05
H_2O_2	150	1.50±0.02	0.05
	210	1.86±0.09	0.06
пероксибутановая кислота	150	0.56±0.02	0.05
	210	0.81±0.03	0.05
373 К			
органические пероксиды (суммарное содержание)	120	0.61±0.03	0.06
	240	1.11±0.05	0.05
	360	1.58±0.05	0.04
H_2O_2	120	0.22±0.01	0.07
	240	0.22±0.01	0.07
	360	0.21±0.01	0.07

дифенилсульфида в присутствии пероксида кумила было показано, что завышенные результаты определения пероксикислоты связаны с искажающим влиянием инициатора реакции окисления – пероксидом кумила. Установлено, что взаимодействие последнего с дифенилсульфидом в процессе ГЖХ определения может приводить к дифенилсульфоксиду и дифенилсульфону.

Такое мешающее влияние устранить не удалось. Поэтому в окисленной при 373 К бутановой кислоте пероксибутановая кислота не определялась. Вместе с тем реализованный подход может быть использован при определении H_2O_2 и пероксикислот в составе продуктов автоокисления карбонилсодержащих соединений.

2. Определение непероксидных соединений в продуктах окисления бутановой кислоты

Определение α - и γ -гидроксикислот. Как уже отмечалось при окислении бутановой кислоты образуются 2-гидроперокси- и 4-гидропероксибутановая кислоты. Первую определяли методом ГЖХ совместно с 2-гидроксибутановой кислотой после восстановления реакционной смеси трифенилфосфином, как в виде метилового эфира (после обработки diazometаном), так и в виде метилового эфира её ацетата. Хроматограммы ГЖХ определений 2-гидроксибутановой кислоты в виде метилового эфира 2-гидроксибутановой кислоты и в виде метилового эфира её ацетата представлены на рис. 1 и 2.

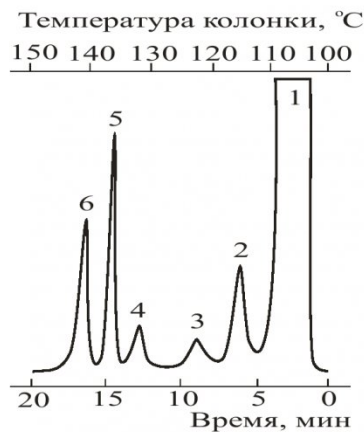


Рис. 1. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после восстановления трифенилфосфином и обработки diazometаном: 1 – метилбутаноат; 2 – метиловый эфир 2-гидроксибутановой кислоты; 4 – ацетофенон (продукт превращения инициатора); 5 – 2-фенил-2-пропанол (продукт превращения инициатора); 6 – внутренний стандарт (метилдеканат); 3 – неидентифицированное соединение.

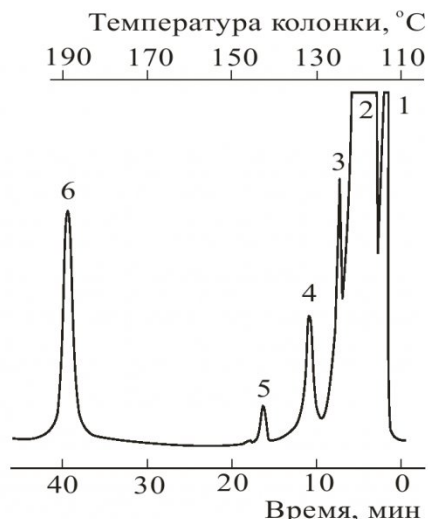
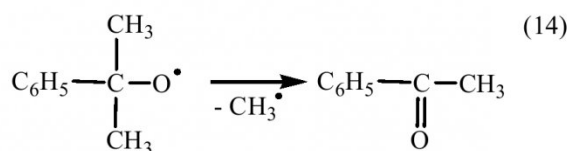
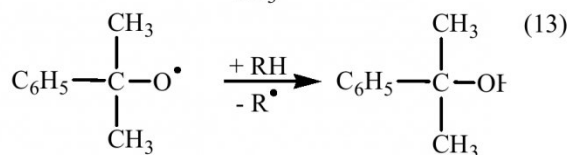
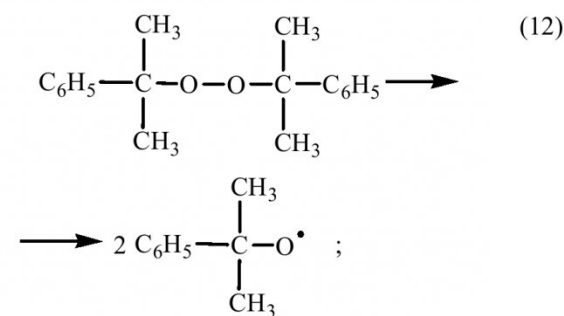


Рис. 2. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после восстановления трифенилфосфином, обработки diazometаном и ацетилирования: 1 – растворители; 2 – метилбутаноат; 4 – метил-2-ацетилоксибутаноат; 6 – внутренний стандарт (диметилдекандиоат); 3, 5 – неидентифицированные соединения.

Из рис. 1 видно, что окисленная в иницированном режиме бутановая кислота помимо продуктов окисления кислоты содержит и продукты превращения инициатора – 2-фенил-2-пропанол и ацетофенон. Последние два продукта образуются в результате гомолитических превращений пероксида кумила:



Результаты определения 2-гидроксибутановой кислоты совместно с 2-гидропероксибутановой кислотой приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения суммарного содержания 2-гидроперокси- и 2-гидроксипутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте (373 К, 0.006 М пероксида кумила) (n=6, P=0.95)

Время окисления, мин	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$	s_r	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$ (в виде ацетата)	s_r
120	0.75±0.04	0.05	0.71±0.04	0.05
240	1.36±0.07	0.05	1.33±0.07	0.05
360	1.93±0.08	0.04	1.85±0.08	0.04

Продукт окисления бутановой кислоты по γ -СН-связям, 4-гидропероксибутановая кислота, после восстановления трифенилфосфином превращается в 4-гидроксипутановую кислоту, которая количественно циклизуется в γ -бутиролактон (реакция 11).

Результаты определения γ -бутиролактона в окисленной бутановой кислоте методом ГЖХ приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения γ -бутиролактона (4-гидропероксибутановой кислоты) в окисленной бутановой кислоте (373 К, 0.006 М пероксида кумила) (n=6, P=0.95)

Время окисления, мин	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$	s_r
120	0.025±0.002	0.06
240	0.054±0.003	0.06
360	0.085±0.004	0.05

Определение 2-бутеновой кислоты. Для определения 2-бутеновой кислоты в окисленной в присутствии пероксида кумила бутановой кислоте при температуре 373 К использовали разработанные ранее методики основанные на бромировании [9,15,16] и образовании морфолиновых производных [9,16]. Хроматограммы ГЖХ определения 2-бутеновой кислоты в виде дибромпроизводного и морфолинового производного приведены на рис. 3 и 4 соответственно, а результаты определения в табл. 4.

Таблица 4. Результаты определения 2-бутеновой кислоты в окисленной бутановой кислоте (n=6, P=0.95)

Время окисления, мин	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$ (методом бромирования)	s_r	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$ (морфолиновым методом)	s_r
120	0.93±0.05	0.05	0.93±0.05	0.05
240	1.74±0.08	0.04	1.75±0.08	0.04
360	2.51±0.08	0.03	2.48±0.08	0.03

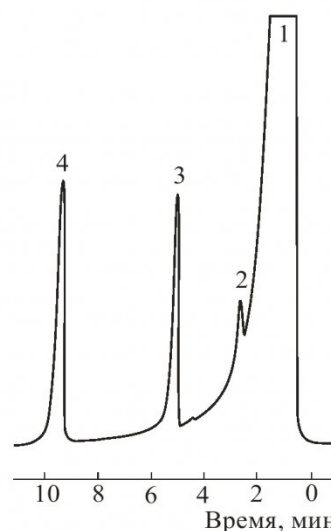


Рис. 3. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после бромирования и обработки, режим изотермический 140 °C: 1 – метилбутаноат; 3 – метил-2,3-дибромбутаноат; 4 – внутренний стандарт (метилдеканоат); 2 – неидентифицированное соединение

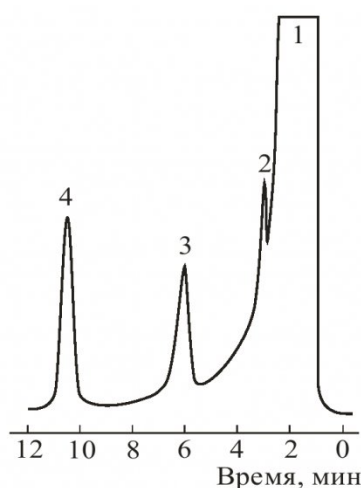
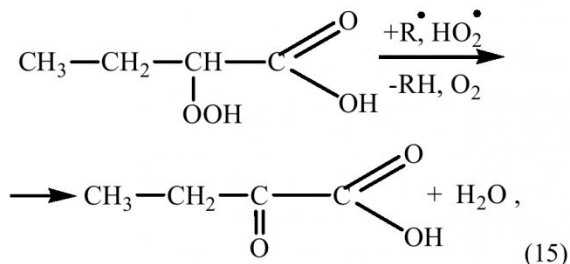


Рис. 4. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после обработки морфолином и диазометаном, режим изотермический 120 °C: 1 – метилбутаноат; 3 – метил-3-морфолилбутаноат; 4 – внутренний стандарт (метилтетрадеканоат); 2 – неидентифицированное соединение.

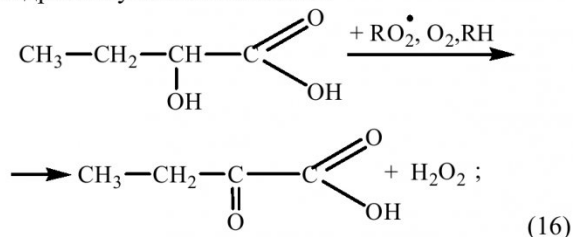
Из табл. 4 видно, что погрешности результатов определения 2-бутеновой в окисленной бута-

новой кислоте морфолиновым методом и методом, основанным на бромировании, близки. Это свидетельствует о возможности определения α,β -ненасыщенных кислот в продуктах окисления органических соединений этими двумя методами.

Определение карбонилсодержащих соединений. Было установлено, что в продуктах окисления бутановой кислоты основным карбонилсодержащим соединением является 2-оксобутановая кислота. Она может образовываться в процессе распада 2-гидропероксибутановой кислоты:

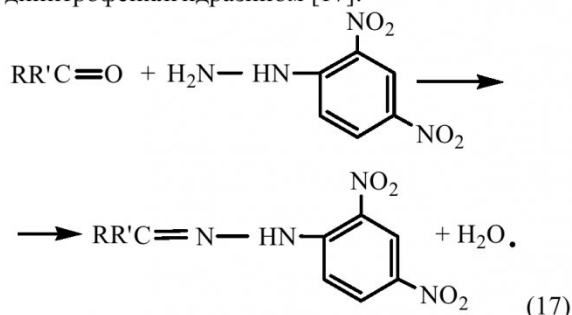


а также при радикально-цепном окислении 2-гидроксибутановой кислоты:



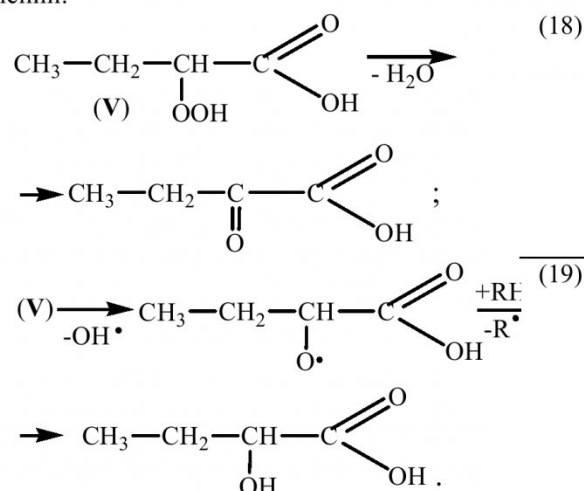
или квадратичной рекомбинации по механизму Рассела двух пероксильных радикалов, хотя бы один из которых α -пероксильный радикал бутановой кислоты (реакция 8).

В предварительных опытах было установлено, что при окислении бутановой кислоты 2-оксобутановая кислота образуется в заметно меньших количествах, чем гидроксикислоты. Поэтому для её определения необходимо было использовать достаточно чувствительный метод. В качестве основы такого метода для определения карбонильных соединений наиболее широко используется их реакция с 2,4-динитрофенилгидразином [17]:



Для этой реакции обычно применяется катализ минеральными кислотами, например, соляной. Однако, под действием минеральных кислот гидропероксидные соединения, присутствующие в окисленных объектах в значительном количестве, могут подвергаться распаду с образованием до-

полнительного количества карбонильных соединений:



В условиях катализа более слабой, чем соляная, монохлоруксусной кислотой пероксидные соединения устойчивы и определению не мешают [8,9,18].

Методика была использована для спектрофотометрического определения 2-оксобутановой кислоты в окисленной в присутствии пероксида кумила (0,006 М) бутановой кислоте при 373 К. Результаты определения представлены в табл.5.

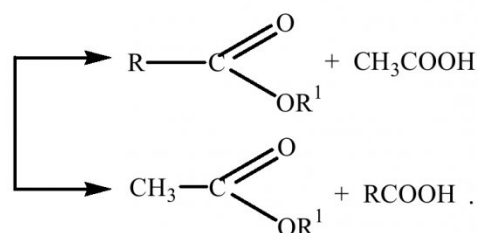
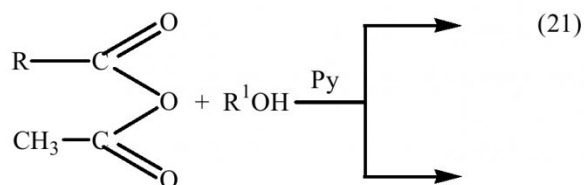
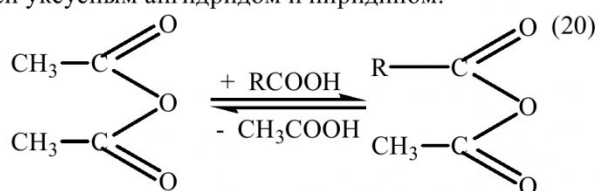
Таблица 5. Результаты определения 2-оксобутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте ($n=6$, $P=0.95$)

Время окисления, мин	Найдено ($\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$) $\times 10^4$, М	s_r
120	0.17 \pm 0.01	0.05
240	0.51 \pm 0.02	0.04
360	0.79 \pm 0.02	0.03

Определение пропанола в окисленной бутановой кислоте. Как уже отмечалось выше, перильные спирты образуются в процессах радикально-цепного окисления органических соединений вследствие сопряжённого с окислением декарбонирования (реакция 7). При количественном определении невысоких концентраций низкомолекулярных спиртов в присутствии высоких концентраций карбоновых кислот возникают затруднения, связанные со сложностью разделения хроматографических пиков таких спиртов с хроматографическими пиками метиловых эфиров карбоновых кислот, а также концентрирования анализируемых образцов без потери представительности пробы из-за близкой летучести низкомолекулярных спиртов и метиловых эфиров карбоновых кислот.

Для определения 1-пропанола в продуктах окисления бутановой кислоты была разработана методика [19] его ГЖХ определения в виде сложного эфира окисляемой кислоты. Метод основан

на последовательной обработке реакционной смеси уксусным ангидридом и пиридином:



Образующаяся при взаимодействии уксусного ангидрида с карбоновой кислотой равновесная смесь ангидридов при катализе пиридином подвергается алкоголизу спиртом R^1OH с образованием двух эфиров. При этом соотношение выходов эфиров будет зависеть как от природы карбоновой кислоты, так и от соотношения в реакционной среде ацильных остатков уксусной и кислоты RCOOH [20-22].

Методика определения 1-пропанола. Для определения к алиquotной части пробы, содержащей бутановую кислоту и 1-пропанол, добавляли 100 % мольный избыток (по отношению к предполагаемому содержанию спирта) уксусного ангидрида в пиридине. Соотношение смеси уксусный ангидрид - пиридин по объёму составляло (1:1). Затем пробу выдерживали в течение 2 ч при 100°C и определяли пропилбутианоат методом ГЖХ. В качестве внутреннего стандарта использовали декановую кислоту. При необходимости в расчёт содержания 1-пропанола вносили поправку на возможное образование пропилацетата. Результаты определения 1-пропанола в модельных смесях приведены в табл. 6:

Таблица 6. Результаты определения 1-пропанола в модельных смесях ($n=8$, $P=0,95$)

Взято $c \times 10^4, \text{M}$	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$	s_r
2.031	2.01 ± 0.07	0.04
7.101	6.9 ± 0.2	0.03
13.352	13.2 ± 0.3	0.03

Согласно данным работ [21,22] при алкоголизе смешанных ангидридов уксусной и бутановой

кислот выходы соответствующих сложных эфиров близки, и если доля ацетила не превышает величины 0.1, то образованием ацетатов можно пренебречь. Данные табл. 6 свидетельствуют о правильности метода.

1-Пропанол в продуктах окисления бутановой кислоты определяли совместно с 1-пропилгидропероксидом после восстановления последнего до спирта трифенилфосфином (реакция 11). Хроматограмма ГЖХ определения пропанола в окисленной в присутствии пероксида кумила (0.006 M) бутановой кислоте при температуре 373 K приведена на рис. 5, результаты определения представлены в табл. 7.

Таблица 7. Результаты определения суммарного содержания 1-пропилгидропероксида и 1-пропанола в окисленной бутановой кислоте ($n=6$, $P=0.95$)

Время окисления, мин	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$	s_r
120	0.21 ± 0.01	0.05
240	0.42 ± 0.02	0.04
360	0.62 ± 0.02	0.03

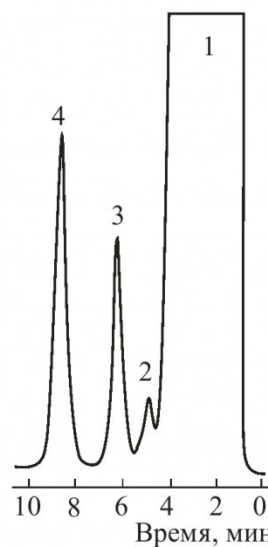


Рис. 5. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после обработки смесью уксусный ангидрид - пиридин, режим изотермический 120°C : 1 - метилбутианоат; 3 - пропилбутианоат; 4 - внутренний стандарт (метилдеканоат); 2 - неидентифицированное соединение

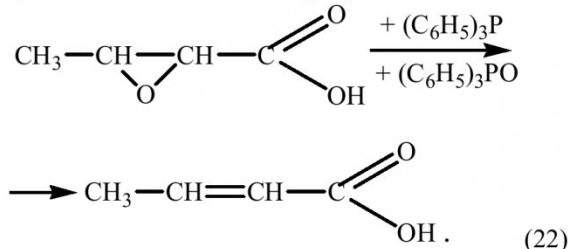
Как уже отмечалось ранее из полученных значений концентраций органических пероксидов ($C_{\text{пер}}$) (табл. 1), γ -бутиролактона ($C_{\text{лакт.}}$) (табл. 3), 1-пропанола ($C_{\text{спирт.}}$) (табл. 7) и 2-гидроперокси- + 2-гидроксibuтановой кислоты ($C_{\text{гпк+гк}}$) (табл. 2) могут быть оценены значения концентраций 2-гидроксibuтановой кислоты: ($C_{\text{гк}} = (C_{\text{спирт.}} + C_{\text{гпк+гк}} + C_{\text{лакт.}}) - C_{\text{пер}}$). Полученные расчётные величины приведены в табл. 8.

Таблица 8. Содержание 2-гидроксибутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте

Время окисления, мин	Рассчитано $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$	δ
120	0.38 ± 0.08	0.21
240	0.72 ± 0.14	0.19
360	1.06 ± 0.15	0.14

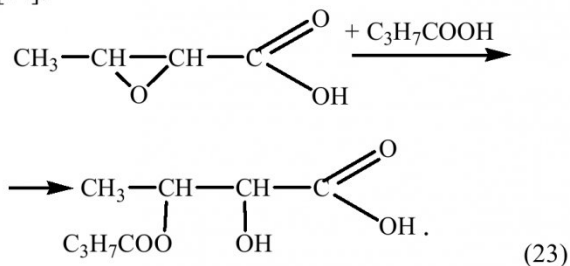
Из табл. 8 видно, что содержание 2-гидроксибутановой кислоты возрастает с глубиной превращения бутановой кислоты. Наблюдаемый параллельный с гидропероксидами характер её накопления свидетельствует о том, что эта гидроксикислота в условиях эксперимента образуется преимущественно по реакции (8).

Определение 2,3-эпоксибутановой и 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановой кислот в продуктах окисления бутановой кислоты. При окислении бутановой кислоты по β -СН-связям, кроме 2-бутеновой кислоты, образуется 2,3-эпоксибутановая кислота (реакция 4). При определении этого соединения необходимо было учесть, что эпоксисоединения способны взаимодействовать с трифенилфосфином с образованием α, β -ненасыщенных кислот [23]:



Поэтому процедуру восстановления пероксидных соединений трифенилфосфином при определении 2,3-эпоксибутановой кислоты не проводили.

В свою очередь, 2,3-эпоксибутановая кислота способна в процессе окисления под действием субстрата подвергаться ацидололизу с образованием 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановой кислоты [24]:



Хроматограмма ГЖХ определения 2,3-эпоксибутановой и 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановой кислот представлена на рис. 6. Результаты определения этих соединений в окисленных при 373 К и в присутствии 0.006 М пероксида кумила образцах бутановой кислоты приведены в табл. 9.

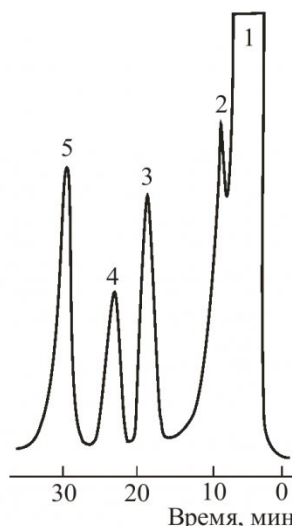


Рис. 6. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после обработки диазометаном, режим изотермический 115 °С: 1 – метилбутаноат; 3 – метиловый эфир 2,3-эпоксибутановой кислоты; 4 – метиловый эфир 3-бутаноатокси-2-гидроксибутановой кислоты; 5 – внутренний стандарт (метилдодеcanoат); 2 – неидентифицированное соединение.

Таблица 10. Результаты определения 2,3-эпоксибутановой кислоты и её производного в окисленной бутановой кислоте ($n=6, P=0.95$)

Продукт	Время окисления, мин	$(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4, \text{M}$	s_r
2,3-эпоксибутановая кислота	120	0.31 ± 0.02	0.05
	240	0.37 ± 0.02	0.05
	360	0.42 ± 0.02	0.05
2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановая кислота	120	0.15 ± 0.01	0.06
	240	0.57 ± 0.03	0.05
	360	0.92 ± 0.04	0.04

Данные по выходу продуктов, образующихся при окислении бутановой кислоты по четырём реакционным положениям сведены в табл. 11.

Таблица 11. Зависимость среднего выхода продуктов окисления бутановой от типа реакционного положения

Тип реакционного положения	Продукты окисления	Содержание в реакционной смеси, % (мольн.)
α -СН-связи	2-оксобутановая кислота, 2-гидропероксибутановая кислота, 2-гидроксибутановая кислота	37.4
β -СН-связи	2,3-эпоксибутановая кислота, 2-гидрокси-	52.9

	Збутаноатоксибута новой кислот, 2-бутеновая	
γ-СН-связи	4гидропероксибута новая кислота, γ-бутиролактон	1.2
ОН-связь	1-пропанол, 1пропилгидроперок сид.	8.5

По данным табл.11 можно судить о направленности процессов жидкофазного окисления карбоновых кислот и, в частности, о реакционной способности ближайших к функциональной группе СН-связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Эммануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эммануэль, Е. Т. Денисов, З.К. Майзус. - М.: Наука, 1965. - 375 с.
2. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1975. - 592 с.
3. Денисов, Е. Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков. - Минск: Наука и техника, 1975. - 334 с.
4. Мартемьянов, В. С. Интермедиаты, определяющие специфику окисления сложных эфиров // Нефтехимия. - 1986. - Т. 26, № 6. - С. 753-765.
5. Перкель, А. Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при газохроматографическом определении гидроксил- и карбоксилсодержащих и сложноэфирных продуктов окисления органических веществ / А. Л. Перкель, Б. Г. Фрейдин, С. Г. Воронина // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т.48. №10. -С. 1607-11705.
6. Непомнящих, Ю. В. Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по β-СН-связям / Ю. В. Непомнящих, И. М. Носачёва, А. Л. Перкель // Кинетика и катализ. - 2004. - Т.45, № 5. - С. 814-821.
7. Особенности кинетики и механизма жидкофазного окисления n-карбоновых кислот / Ю. В. Непомнящих, С. В. Пучков, А. Л. Перкель, О. В. Абдулова // Кинетика и катализ.- 2009.- Т.50, № 5. -С. 635-642.
8. Перкель, А. Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при определении кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ / А. Л. Перкель, С. Г. Воронина // Журн. аналит. химии.- 1998.- Т.53, № 4.- С.343-363.
9. Достижения научной школы Б. Г. Фрейдина в области разработки методов определения продуктов жидкофазного окисления органических соединений / Г. Г. Боркина, С. Г. Воронина, Т. С. Котельникова, Ю. В. Непомнящих, А. Л. Перкель, С. В. Пучков, Т. Ф. Шумкина // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2010, № 4. С. 94-103.
10. Payne, G.V. Reaction of hydrogen peroxide. IV Sodium tungstate catalyzed epoxidation of α,β-unsaturated acids / G.V. Payne, P.H. Williams // J. Org. Chem. - 1959. - №24. - С. 54-55.
11. Денисов, Е. Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е. Т. Денисов, Г. И. Ковалёв. - М.: Химия, 1983. - 272 с.
12. Хурсан, С. Л. Механизм рекомбинации пероксильных радикалов / С. Л. Хурсан, В. С. Мартемьянов, Е. Т. Денисов // Кинетика и катализ. - 1990. - Т.31. - №5. - С. 1031-1040.
13. Перкель, А.Л. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Б.Г. Фрейдин // Успехи химии. - 1994. - Т.63. - №9. - С. 793-809.
14. Фотометрическое и газохроматографическое определение пероксида водорода и пероксибутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте / Ю. В. Непомнящих, Г. Г. Боркина, А. В. Караваева, А. Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2005. - Т.60 - № 11.- С. 1152-1156.
15. Определение кротоновой кислоты и ее эфиров в процессах окисления масляной кислоты и ее эфиров / Ю. В. Непомнящих, А. Л. Перкель, Г. Г. Боркина, А. В. Караваева // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив.- 2003. № 2. - С. 65 -67.
16. Боркина, Г. Г. Особенности газохроматографического определения α,β-ненасыщенных карбоновых кислот / Г. Г. Боркина, Ю. В. Непомнящих, А. Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2009. - Т. 61, № 11.- С. 1148-1153.
17. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна. - М.: Химия, 1983. - 672 с.
18. Определение карбонилсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ газохроматографическим и фотометрическим методами / А. Л. Перкель, Б. Г. Фрейдин, С. Г. Воронина,

Р. Л. Перкель // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т.48, № 8. – С. 1399-1406.

19. Применение смешанных ангидридов для определения кислородсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ / Т. С. Котельникова, Ю. В. Непомнящих, С. Г. Воронина, С. В. Пучков // Вестник КузГТУ.– 2009.– № 2. – С.70 -74.

20. Котельникова, Т. С. Образование муравьиной кислоты и циклогексилформиата в процессе окисления циклогексана / Т. С. Котельникова, С. Г. Воронина, А. Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 3. – С. 424-428.

21. Оценка каналов образования циклогексильных эфиров моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана / Т.С. Котельникова, О.А. Ревков, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. - 2009. – Т. 82, № 2. – С. 293-300.

22. Перкель, А. Л. Реакционная способность и каналы образования продуктов деструкции в реакциях жидкофазного окисления насыщенных сложных эфиров / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина // Журн. прикл. химии. - 1999. -Т.72, №9. – С. 1409-1419.

23. Успехи органической химии. В 5 т. Т.1. / Под ред. И.Л. Кнунянца.– М.: Изд. иностр. лит., 1963. – 400 с.

24. Дрюк, В. Г. Оксираны – синтез и биологическая активность. Механизм, ассоциативные и стерические эффекты пероксидного эпоксициклирования алкенов / В. Г. Дрюк, В. Г. Карцев, М. А. Войцеховская. – М.: Богородский печатник, 1999. – 528 с.

□ Авторы статьи:

Непомнящих
Юлия Викторовна,
канд.хим.наук,доц. каф.
технологии основного
органического
синтеза КузГТУ
тел. (+7-384-2)39-63-35.

Боркина
Галина Глебовна,
инженер каф. технологии
основного органического
синтеза КузГТУ
тел. (+7-384-2)39-63-35.

Пучков
Сергей Вениаминович,
канд.хим.наук, доц. каф.
технологии основного
органического
синтеза КузГТУ
тел. (+7-384-2)39-63-35
puchjob@mail.ru.

Перкель
Александр Львович,
докт.хим.наук,
проф.,зав.каф. технологии
основного органического
синтеза КузГТУ
тел. (+7-384-2)39-63-35
pal.toos@kuzstu.ru.

УДК 662.74:519.242

Л. Л. Прилепская, И. А. Бобровников, В. С. Швед

ПОДБОР СОСТАВА УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Важнейшим фактором, оказывающим влияние на свойства производимого кокса, является правильный подбор углей для коксования. Сырьевая база коксования в настоящее время испытывает дефицит качественных углей.

На коксохимических предприятиях для обеспечения достаточной спекаемости шихты и прочности производимого кокса подбор шихты осуществляется путём приближённых экспериментов по определению спекаемости шихт. В данной работе представлены результаты по оптимизации состава угольной шихты, полученные путём использования симплекс-решётчатого метода планирования эксперимента [1-3].

В качестве переменных факторов использовались кузнецкие угли марок ГЖ (X_1), КС Березовской ОФ (X_2), участка «Коксовый» (X_3), поступающие на ОАО «Кокс». Их технический анализ представлен в табл. 1.

Для построения матрицы использовалась симплексная решётка типа (3;3) (рис. 1), поскольку изучалась трёхкомпонентная шихта с получением математической модели третьего порядка.

Соответствующий матрице план эксперимента представлен в табл. 2; в качестве параметра оптимизации (Y) использовался индекс вспучивания (I_B), который определялся по методу ИГИ-ДМетИ.

Таблица 1. Технический анализ углей для коксования

Угли	W^r , %	A^d , %	V^{daf} , %
X_1	8,6	7,6	34,0
X_2	7,4	7,7	20,1
X_3	4,9	8,6	20,8

Представленные в табл. 1 данные подвергались математической обработке, в результате чего было получено уравнение регрессии третьего порядка

$$Y = 79,5 X_1 + 11 X_2 + 127 X_3 + 250,87 X_1 X_2 - 113,62 X_1 X_3 - 127,12 X_2 X_3 - 86,62 X_1 X_2 (X_1 - X_2) + 363,37 X_1 X_3 (X_1 - X_3) + 453,37 X_2 X_3 (X_2 - X_3) + 2135,82 X_1 X_2 X_3$$