

УДК 542.943:541.127'459

А.В. Кужель, С.В. Пучков, В.В. Ванин, А.Л. Перкель

## ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЦЕЛЛОЗОЛЬВА

Этилцеллозольв, производимый на объединении ООО ПО «Химпром», находит широкое применение в качестве основного компонента противообледенительных жидкостей, антифризов, гидротормозных жидкостей, растворителей лаков и красок [1]. Он и другие простые эфиры этиленгликоля подвержены в процессе хранения и эксплуатации действию атмосферного кислорода. При этом наблюдается накопление органических кислот и существенное ухудшение качества продукта. Особенности окисления этилцеллозольва обусловлены наличием в его составе эфирной и спиртовой функциональных групп. Известно [2, 3], что соединения с такими функциональными группами относятся к числу наиболее реакционноспособных органических соединений в реакциях радикально-цепного окисления. Жидкофазное окисление целлозольвов остается практически не изученным, хотя имеются сведения об окислении соединений, содержащих те же функциональные группы ди- и триэтиленгликолей. Можно было ожидать, что одновременное присутствие двух функциональных групп должно оказаться как на кинетике, так и на механизме окисления целлозольвов. Целью настоящей работы является изучение жидкофазного окисления этилцеллозольва. Предполагается, что такие данные будут полезны как при прогнозировании допустимых сроков его хранения, так и для разработки мер по его антиокислительной стабилизации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилцеллозольв очищали по методике [4] с последующей ректификацией в токе аргона. В используемом препарате содержание основного вещества по данным газо-жидкостной хроматографии составляло  $99.5 \pm 0.1\%$ . Азодизобутиро-нитрил (АИБН) очищали перекристаллизацией из этанола до достижения кинетической чистоты.

Кинетику газопоглощения при окислении молекулярным кислородом этилцеллозольва измеряли на манометрической установке в кинетической области в инициированном режиме при 333 К. В качестве инициатора использовали АИБН.

Для расчета скорости окисления этилцеллозольва использовали известное уравнение [5]:

$$w_v = \left( k_p^{\varphi} / \sqrt{2k_t^{\varphi}} \right) [RH] \sqrt{w_i}, \quad (1)$$

где  $k_p^{\varphi}$  – эффективная константа скорости продолжения цепей,  $\text{л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $k_t^{\varphi}$  – эффективная константа скорости обрыва цепей,  $\text{л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $[RH]$  – концентрация этилцеллозольва, моль/л;  $w_i$  – скорость инициирования, моль· $\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Скорость инициирования рассчитывали по уравнению [5]:

$$w_i = 2ek_d [\text{АИБН}], \quad (2)$$

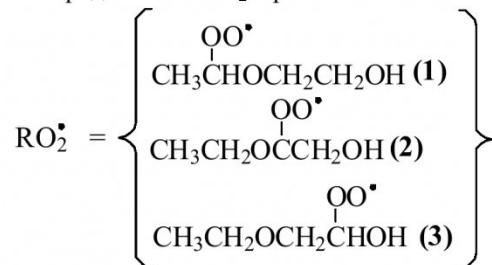
где  $e$  – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя принимали  $e = 0.15$  [3];  $k_d$  – константа скорости распада инициатора на радикалы ( $k_d(333\text{K}) = 1.03 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  [5]).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

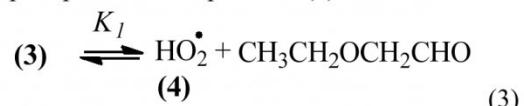
Поскольку молекула этилцеллозольва содержит четыре типа СН-связей и метильная  $\text{CH}_3$ -группа существенно менее реакционноспособна, чем метиленовые, активированные эфирной или гидрокси-группами:



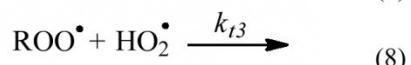
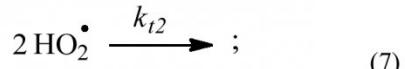
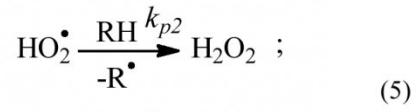
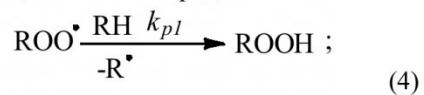
то при окислении должны образовываться пероксильные радикалы  $\text{RO}_2^*$  трёх типов:



Кроме того, радикал (3) может диссоциировать на гидропероксильный радикал (4) и альдегид:



Если условно разделить все образующиеся в процессе окисления этилцеллозольва радикалы на алкилпероксильные (1)-(3) ( $\text{RO}_2^*$ ) и гидропероксильный (4) ( $\text{HO}_2^*$ ), то стадии продолжения (4, 5) и обрыва (6-7) цепей можно представить схемой:



Этилцеллозольв окисляли без растворителя при 333 К при различных значениях  $w_i$  (табл.1). В качестве инициирующей добавки использовали АИБН. Обработкой данных табл.1 определен эффективный параметр окисляемости этилцелл

зольва, равный  $k_p^{\phi} / \sqrt{2k_t^{\phi}} = (2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$  л<sup>0.5</sup>·с<sup>-0.5</sup>·моль<sup>-0.5</sup>.

Для оценки параметра окисляемости этилцеллозольва в условиях, когда в стадиях продолжения и обрыва цепей принимают участие только алкилпероксильные радикалы  $\text{RO}_2^*$ , применена методика вычитания радикалов  $\text{HO}_2^*$  с использованием селективного ингибитора нитробензола [6].

Известно, что нитробензол селективно взаимодействует с радикалом  $\text{HO}_2^*$  (реакция (9)) [7, 8], осуществляя циклический обрыв цепей [9]:

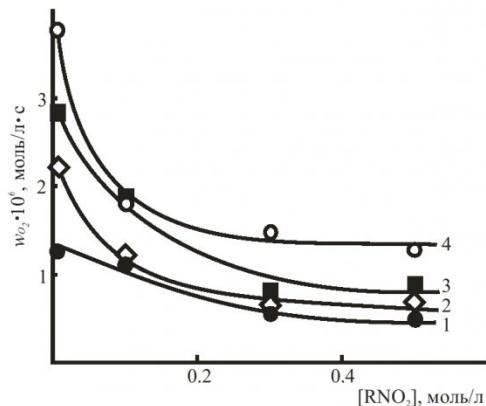
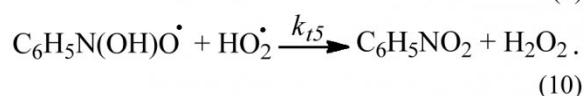
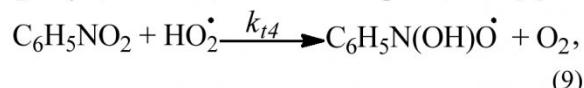


Рис.1. Зависимость скорости окисления этилцеллозольва при 333 К от концентрации нитробензола при различных концентрациях АИБН, моль/л: 1 – 0.008; 2 – 0.017; 3 – 0.025; 4 – 0.034

В присутствии нитробензола реакции (9, 10) конкурируют с реакциями (4) – (8), и их скорость должна зависеть от концентрации нитробензола.

Влияние концентрации нитробензола на скорость поглощения кислорода при инициирован-

Таблица 1. Кинетические параметры инициированного АИБН окисления этилцеллозольва при 333 К

[RH], моль/л	[АИБН], моль/л	w <sub>i</sub> · 10 <sup>7</sup> , моль/л·с	w <sub>v</sub> · 10 <sup>6</sup> , моль/л·с	v
10.33	0.008	0.25	1.28	51.20
	0.017	0.53	2.23	42.08
	0.025	0.77	2.85	37.01
	0.034	1.05	3.77	35.91
	0.04	1.24	5.27	42.50
	0.05	1.55	6.34	40.90
	0.06	1.85	6.89	37.24
	0.08	2.47	7.64	30.93
	0.10	3.10	9.45	30.48
	0.40	12.36	21.65	17.52
	0.60	18.54	26.67	14.39
	0.80	24.72	31.50	12.74
	1.0	30.90	33.04	10.69

ном АИБН (0.008 – 0.034 моль/л) окислении этилцеллозольва при 333 К изучено в интервале 0 – 0.5 моль/л. Данные опытов см. в табл.2 и рис.1.

Здесь видно, что увеличение концентрации нитросоединения приводит к снижению скорости окисления этилцеллозольва до некоторой величины, которая при концентрациях нитробензола 0.5 моль/л и более достигает предельного минимального значения равного скорости взаимодействия алкилпероксильных радикалов  $\text{RO}_2^*$  с субстратом, зависящей от скорости инициирования и характеризующей вклад  $\text{RO}_2^*$  в продолжение цепи:

$$w_{v,1} = \left( k_{p1} / \sqrt{2k_{t1}} \right) [RH] \sqrt{w_i} \quad (11)$$

Из зависимости  $w_{v,1}$  от  $w_i^{0.5}$  (табл.2) при постоянстве начальной концентрации этилцеллозольва и постоянной концентрации нитробензола  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]_{\text{пред}} = 0.5$  моль/л, взятой на пределе зависимости  $w_v = f([\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2])$  с использованием уравнения (11) определен параметр окисляемости  $k_{p1} / \sqrt{2k_{t1}} = (3.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$  л<sup>0.5</sup>·с<sup>-0.5</sup>·моль<sup>-0.5</sup>.

Таблица 2. Кинетические параметры инициированного АИБН окисления этилцеллозольва при 333 К, [RH] = 10.33 моль/л, с добавками нитробензола RNO<sub>2</sub>

[АИБН], моль/л	w <sub>i</sub> · 10 <sup>7</sup> , моль/л·с	w <sub>i</sub> <sup>0.5</sup> · 10 <sup>4</sup> , моль <sup>0.5</sup> /л <sup>0.5</sup> ·с <sup>0.5</sup>	[RNO <sub>2</sub> ], моль/л	w <sub>v</sub> · 10 <sup>6</sup> , моль/л·с	v	w <sub>v,I</sub> · 10 <sup>6</sup> , моль/л·с
0.008	0.25	1.58	0	1.28	51.20	0.53
			0.1	1.19	47.60	
			0.3	0.55	22.0	
			0.5	0.5	20.0	
0.017	0.53	2.30	0	2.23	42.08	0.69
			0.1	1.18	22.26	
			0.3	0.68	12.83	
			0.5	0.70	13.21	
0.025	0.77	2.77	0	2.85	37.01	0.90
			0.1	1.88	24.42	
			0.3	0.80	10.39	
			0.5	0.99	12.86	
0.034	1.05	3.24	0	3.77	35.91	1.10
			0.1	1.82	17.33	
			0.3	1.47	14.0	
			0.5	1.28	12.19	

Вклад алкилпероксильных радикалов  $\text{RO}_2^*$  в процесс окисления этилцеллозольва можно оценить по соотношению констант  $k_{p1}/k_p^{\phi}$ . Значение соотношения  $k_{p1}/k_p^{\phi}$  определяется из соотношения  $k_{p1}/\sqrt{2k_{t,1}}/k_p^{\phi}/\sqrt{2k_t^{\phi}}$ , но для этого необходимо знать значение отношения  $\sqrt{2k_t^{\phi}}/\sqrt{2k_{t,1}}$ .

Известно, что при наличии в реакционной среде двух типов пероксильных радикалов обрыв цепей преимущественно осуществляется по реакции типа (8) между менее и более реакционноспособными радикалами [10, 11]. Следовательно, можно принять, что  $k_t^{\phi} \approx k_{t_3}$

Хотя в литературе отсутствуют данные о константах скорости квадратичной рекомбинации пероксильных радикалов этилцеллозольва и их перекрестной рекомбинации с гидропероксильными радикалами отношение  $\sqrt{2k_t^{\phi}}/\sqrt{2k_{t,1}}$  можно оценить по отношению константы скоро-

сти квадратичной рекомбинации циклогексилпероксильных радикалов  $k_t$  (333К) =  $1.81 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  [12] и константы скорости перекрестной рекомбинации гидропероксильных радикалов с циклогексилпероксильными радикалами  $k_t$  (333К) =  $3.79 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  [13]. Использование полученного значения соотношения  $\sqrt{2k_t^{\phi}}/\sqrt{2k_{t,1}} = 1.45$  и параметров окисляемости этилцеллозольва в присутствии нитробензола и без него позволяет оценить отношение  $k_{p1}/k_p^{\phi} = 0.11$ . Таким образом, при окислении этилцеллозольва при 333 К без растворителя преобладают гидропероксильные радикалы, которые образуются по реакции (3) из радикала (3). Следовательно, в молекуле этилцеллозольва атаке пероксильных радикалов преимущественно подвергается спиртовая, а не эфирная группа. Это обстоятельство необходимо учитывать при прогнозировании направленности и состава продуктов деструкции этилцеллозольва.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дымент, О.Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. - 376 с.
- Денисов, Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. - Минск: Наука и техника, 1975. - 334
- Гордиенок, Н.И. Кинетические параметры окисления низших олигомеров этиленгликоля / Н.И. Гордиенок, Б.Г. Фрейдин // Кинетика и катализ. -1986 - Т. 27. - №4. - С. 988.
- Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Ф. Тупс. - М.: Изд. иностр. лит., 1958. - 519 с.
- Денисов Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалёв. - М.: Химия, 1983. - 272 с.
- Непомнящих, Ю.В. Образование пероксида водорода при окислении карбонилсодержащих соединений по  $\beta$ -СН-связям / Ю.В. Непомнящих, И.М. Носачева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ.- 2004-. Т.45.- № 5. - С.814-821.
- Борисов, И.М. Совместное ингибирующее действие нитробензола и пероксида водорода на окисление три-ацетата этириола / И.М. Борисов, Е.Т. Денисов // Нефтехимия. - 1999. -Т.39. -№6. -С. 471-472.
- Борисов, И.М. Влияние нитробензола на инициированное окисление пропионатов многоатомных спиртов / И.М. Борисов, Е.Т. Денисов, З.Ф. Шарафутдинова // Нефтехимия. - 2000. -Т.40, №3. -С. 190-192.
- Денисов, Е.Т. Циклические механизмы обрыва цепей в реакциях окисления органических соединений // Успехи химии. - 1996. -Т.65, №6. - С. 547-563.
- 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.
- Хурсан, С.Л. Реакционная способность и механизм реакции гибели пероксильных радикалов сложных эфиров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. - Уфа. - 1990. - 21 с.
- Landolt-Bornstein Lahlwerte u. Funktionen aus Natur-wissenschaften u. Technik. Neue Serie. Gruppe II. B. 13. Berlin: Springer-Verlag, 1984.- 431 s.
- Kinetic and mechanistic studies of the reactions of cyclopentylperoxy and cyclohexylperoxy radicals with  $\text{HO}_2$  / D.M. Rowley, R. Lesclaux, P.D. Lightfoot, B. Noziere, T.J. Wallington, M.D. Hurley // J. Phys. Chem. -1992. - V. 96. - P.4889 - 4894.

□Авторы статьи:

Кужель

Анна Владимировна  
- старший химик Цен-  
тральной лаборатории  
Кемеровского объедине-  
ния ООО ПО «Химпром»  
Тел. 3842- 58-10-55.

Пучков

Сергей Вениаминович  
- канд.хим.наук, доцент  
каф. технологий основ-  
ного органического син-  
теза КузГТУ  
Тел. 3842- 58-10-55.  
Email: [puchjob@mail.ru](mailto:puchjob@mail.ru)

Ванин

Виктор Владиславович  
- канд.техн.наук., на-  
чальник центральной  
лаборатории Кемеров-  
ского объединения ООО  
ПО «Химпром»  
Тел. +7(3842) 57-19-11

Перкель

Александр Львович  
-докт.хим.наук, проф.,  
зав. каф.технологий ос-  
новного органического  
синтеза КузГТУ Тел.  
3842- 58-10-55. Email:  
[pal.toos@kuzstu.ru](mailto:pal.toos@kuzstu.ru)