

Склад гідропероксидів та їх роль у розгалуженні ланцюгів під час рідиннофазного окиснення *n*-парафінів

О.С. Лявинець

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
Україна, 05812 Чернівці, вул. Коцюбинського, 2; тел. (03722) 58-48-99

Розглянуто склад і будову пероксидних сполук, що утворюються під час рідиннофазного окиснення *n*-парафінів, та їх роль в ініціюванні ланцюгів. Показано, що поряд з ізомерними моногідропероксидами має місце нагромадження β-дигідро- і β-кетогідропероксидів, які утворюються внаслідок перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів пероксирадикалами. На початкових стадіях процесу біфункціональні пероксиди є основними розгалужуючими агентами. Перебіг реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів є однією з причин низької вибіркової за кислотами рідиннофазного окиснення *n*-парафінів. Розглянуто основні шляхи зменшення її вкладу у загальний баланс процесу.

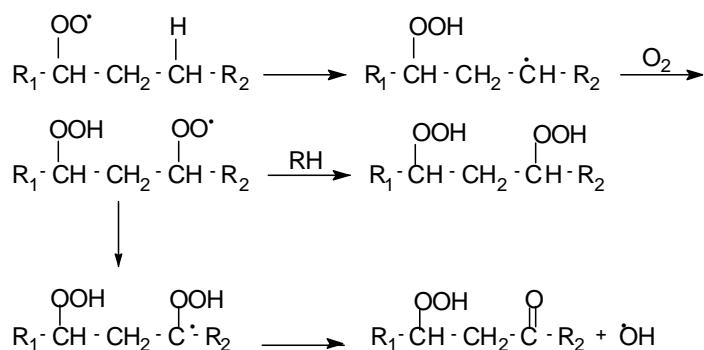
Тривалий час вважалося, що пероксидні сполуки, утворені під час рідиннофазного окиснення вуглеводнів різної будови, представлені лише моногідропероксидами (МГП), які зберігають будову вихідного вуглеводню. Це було показано під час дослідження окиснення низки алкілароматичних, гідроароматичних, олефінових і *n*-парафінових вуглеводнів [1–4]. Докладніше склад пероксидних сполук, що утворюються під час рідиннофазного окиснення вуглеводнів, досліджений на прикладі 2,7-диметилгектану [4]. Як основний продукт був ідентифікований 2-гідроперокси-2,7-диметилгектан. Поряд із моногідропероксидом утворюється певна кількість 2,3-дигідроперокси-2,7-диметилгектану внаслідок повторного окиснення моногідропероксиду в α-положенні відносно функціональної групи. Склад пероксидних сполук, утворених під час рідиннофазного окиснення нерозгалужених парафінових вуглеводнів, окремо не досліджувався. В результаті вивчення місця атаки вуглецевого ланцюга молекулами кисню у процесі окиснення *n*-парафінів було підтверджено висновок щодо утворення МГП, які зберігають структуру вихідного вуглеводню [5–9]. Інших пероксидних сполук не виявлено. Тому у наступних роботах із вивчення окиснення *n*-парафінових вуглеводнів приймалося, що склад утворених пероксидних сполук на початкових стадіях процесу однорідний і представлений лише відповідними МГП. На глибших стадіях можуть нагромаджуватись інші пероксидні сполуки, які утворюються шляхом окиснення проміжних продуктів (спиртів, кетонів) [10–17]. Пізніше з'явилися експериментальні дані [18–22], які свідчили про неоднорідний склад пероксидних сполук, що нагромаджуються під час окиснення *n*-парафінових вуглеводнів.

У роботі [19] на прикладі окиснення *n*-пентадекану було встановлено, що поряд з ізомерними МГП *n*-пентадецилу утворюються інші пероксидні сполуки. У цитованій роботі їх будова не вивчалась. Пізніше було

висловлено припущення [20], що виявлені у роботі [19] пероксидні сполуки є третинними гідропероксидами, які утворюються під час окиснення ізопарафінів, що присутні у нерозгалужених вуглеводнях як домішки.

Під час дослідження окиснення *n*-гексадекану було показано, що крім гідропероксидів, які зберігають структуру вихідного вуглеводню і вміст яких становить 70–80 % сумарної кількості всіх пероксидних сполук, визначених йодометричним методом, паралельно утворюються ізомерні 1,3- і 1,4-дигідропероксиди, 1-гідроперокси-1,3- і 1-гідроперокси-1,4 циклічні пероксиди, а також тригідропероксиди [18].

Згодом ці дані були підтверджені роботами [23, 24], в яких показано, що під час окиснення *n*-парафінів внаслідок перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів утворюється до 20 % біфункціональних продуктів. Склад пероксидних сполук, які утворюються в процесі рідиннофазного окиснення *n*-декану, також неоднорідний [21, 22]. Поряд з ізомерними МГП *n*-децилу має місце нагромадження β-дигідро- (ДГП) і β-кетогідропероксидів (КГП), що утворюються внаслідок реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів пероксидними радикалами:



Відносний вміст МГП, ДГП і КГП у початковому періоді окиснення *n*-декану практично не змінюється і

становить відповідно 60, 35 і 5 % (табл. 1). Зі збільшенням глибини окиснення це співвідношення змінюється у бік збільшення виходу дигідропероксидів і кетогідропероксидів [21].

Таблиця 1. Склад пероксидних сполук, які утворюються під час термічного окиснення *n*-декану ($T = 413$ К)

Час окиснення, хв	[-O-O-] _{сум} · 10 ² моль/л	Вміст, %		
		МГП	ДГП	КГП
30	1,1	62	33	5
90	3,6	60	36	4
180	10,8	59	35	6
270	22,1	51	42	7
360	31,9	49	43	8

Для виявлення ролі МГП, ДГП і КГП у розгалуженні ланцюгів під час рідкофазного окиснення *n*-декану нами зіставлена швидкість ініціювання, яка забезпечується кожним класом гідропероксидів окремо, зі швидкістю розгалуження (виміряна методом інгібіторів у початковому періоді процесу [25]).

Як модельний МГП використовували синтетичний 2-нонілгідропероксид (НГП), отриманий за методикою [26]. ДГП і КГП виділяли з оксидату, одержаного неглибоким окисненням *n*-декану при 403 К [21, 22].

Розклад НГП проводили в інтервалі температур 383–413 К, біфункціональних пероксидів – при 413 К. Розчинником слугував *n*-декан, окиснення якого здійснювали молекулярним киснем у реакторі періодичної дії при 413 К. Швидкість утворення вільних радикалів визначали методом інгібіторів [1]. Спеціальними дослідженнями встановлено, що як в умовах інгібованого розкладу досліджуваних пероксидів, так і інгібованого окиснення *n*-декану α -нафтол витрачається лише за реакціями з вільними радикалами.

Розклад МГП за цих умов описується кінетичними рівняннями реакції 1-го порядку. Значення констант швидкості брутто-розкладу ($k_{бр}$) подані в табл. 2.

Таблиця 2. Кінетичні параметри термічного розкладу НГП в розчині *n*-декану ($[НГП]_0 = 0,10$ моль/л)

T, K	$k_{бр} \cdot 10^5, c^{-1}$	$k_p \cdot 10^7, c^{-1}$	Радикальний розклад, %	Довжина ланцюгу, n
383	1,11	–	–	–
393	1,96	1,59	0,80	125
403	3,55	3,69	1,04	96
413	5,84	8,80	1,50	66

Термічний розклад гідропероксидів є складним процесом і включає радикальний, молекулярний та індукований розклад [1]. За наявності інгібітора він дає змогу визначити константи швидкості радикального і молекулярного розкладу. Встановлено, що за вибраних умов експерименту молекулярний розклад НГП відсутній. За кінетикою витрати α -нафтолу роз-

раховані константи швидкості радикального розкладу (k_p) НГП (табл. 2).

Із порівняння поданих у табл. 2 величин констант швидкості видно, що НГП розкладається переважно індукованим шляхом, що добре узгоджується з іншими даними [27]. За наявності індукованого розкладу, який накладається на радикальний, має спостерігатись відхилення від кінетичного рівняння реакції 1-го порядку внаслідок складнішої залежності швидкості реакції від концентрації гідропероксиду [28]. Однак за низьких початкових концентрацій гідропероксиду, в інтервалі яких велись дослідження, його розклад перебігає за рівнянням 1-го порядку, що узгоджується з даними роботи [1].

Радикальний розклад і брутто-розклад ДГП і КГП *n*-децилу при 413 К також задовільно описується кінетичними рівняннями реакції 1-го порядку. Значення константи швидкості радикального (k_p), індукованого ($k_{інд}$) і молекулярного ($k_{мол}$) розкладу цих пероксидів подано у табл. 3.

Таблиця 3. Кінетичні параметри термічного розкладу КГП і ДГП *n*-децилу ($T = 413$ К; $[пероксид]_0 = 0,05$ моль/л)

Пероксид	$k_{бр} \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_p \cdot 10^5, c^{-1}$	$k_m \cdot 10^4, c^{-1}$	$k_{інд} \cdot 10^4, c^{-1}$	Розклад, %		
					радикальний	молекулярний	індукований
КГП	2,28	1,24	0,836	1,32	5,4	36,7	57,9
ДГП	4,39	7,19	0,671	0	16,4	83,6	0

На відміну від МГП ДГП на 84 %, а КГП на 37 % розкладаються молекулярним шляхом (табл. 3). Крім того, з порівняння даних таблиць 2 і 3 видно, що константи швидкості радикального розкладу ДГП і КГП більш ніж на порядок перевищують константу радикального розкладу НГП.

Для кількісної оцінки вкладу МГП, ДГП, КГП в ініціювання ланцюгів була виміряна швидкість розгалуження на початкових стадіях рідиннофазного окиснення *n*-декану при 413 К. Залежність швидкості розгалуження ланцюгів від концентрації пероксидів в оксидаті має лінійний характер, що добре узгоджується з відомими літературними даними [1, 2]. З цієї залежності була визначена константа швидкості розгалуження ланцюгів під час рідиннофазного окиснення *n*-декану, чисельне значення якої дорівнює $1,48 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ [21].

Зі збільшенням сумарної концентрації пероксидів лінійний ріст швидкості розгалуження в оксидаті зумовлений тим, що їх відносний вміст у початковому періоді окиснення практично не змінюється (табл. 1).

Для розрахунку вкладу кожної групи пероксидів в ініціювання ланцюгів використано такі співвідношення:

$$W_{р\Sigma} = W_{рМГП} + W_{рДГП} + W_{рКГП};$$

$$W_{р\Sigma} = k_{о\Sigma} [-O-O-]_{\Sigma};$$

$$W_{pMn} = k_{pMn} [Mn] = 0,6 k_{pMn} [-O-O-]_{\Sigma};$$

$$W_{pK} = k_{pK} [K] = 0,05 k_{pK} [-O-O-]_{\Sigma};$$

$$W_{pD} = k_{pD} [D] = 0,35 k_{pD} [-O-O-]_{\Sigma} \cdot 0,5;$$

$$k_{\Sigma} = 0,6 k_{pMn} + 0,05 k_{pK} + 0,35 k_{pD} \cdot 0,5$$

Вміст ДГП (табл. 1) визначений із розрахунку на одну гідропероксидну групу -ООН. Тому у вираз швидкості розгалуження, що забезпечується цими пероксидами, введено коефіцієнт 0,5.

Із зіставлення загальної швидкості розгалуження зі швидкістю розгалуження, яка забезпечується кожною групою пероксидів окремо, випливає, що вклад МГП у розвиток процесу становить 4 %, КГП – 4, а ДГП – 85 %. Їхній відносний сумарний вклад менше 100 %. Це зумовлено, мабуть, впливом продуктів окиснення, який не враховувався під час вивчення розкладу цих пероксидів. Продукти окиснення присутні в оксидаті вже на початкових стадіях процесу.

Отже, у початковому періоді рідиннофазного окиснення *n*-декану головним розгалужуючим агентом є β -дигідроперокси. Роль МГП і КГП незначна.

Таким чином, виходячи з даних робіт [18, 21–25, 29–33], однією з причин низької вибірковості за карбоновими кислотами процесу рідиннофазного окиснення нерозгалужених парафінових вуглеводнів є перебіг реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів пероксидними радикалами, що призводить до утворення значної кількості побічних продуктів.

Управляти цією реакцією дуже важко. Пропонуються різні шляхи зниження її вкладу та підвищення селективності процесу окиснення *n*-парафінів. Так, у роботі [34] зроблено висновок стосовно принципової можливості регулювання складу продуктів реакції внаслідок супряженого окиснення *n*-парафіну з низькомолекулярними сполуками (зокрема з пропанолом-2) та створення двостадійних процесів за аналогією з одним із варіантів промислового окиснення циклогексану. Однак ця схема досить громіздка внаслідок потреби відгонки надлишку низькомолекулярної сполуки.

Інший шлях полягає у конкуренції гомо- і гетеролітичних процесів як при кислотно-каталітичному, так і каталізованому сполуками хрому і ванадію розкладі гідропероксидів та окисненні вуглеводнів [35]. На прикладі окиснення циклогексану за наявності хромового і ванадієвого каталізаторів і розкладу циклогексилгідропероксиду за наявності $CrSt_3$ ($St = C_{17}H_{35}COO$) показано високу селективність цих процесів за циклогексаном. Однак слід зауважити, що у разі окиснення циклогексану імовірність перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгу дуже мала внаслідок особливостей будови вихідного вуглеводню. Крім того, досліджені каталітичні системи для окиснення *n*-парафінів не використовувались.

Існує ще один шлях впливу на цю реакцію. Вивчення каталітичного [21, 36] і термічного розкладу [21, 25] моногідропероксидів показало, що імовірність перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцю-

гу залежить від його довжини. Зі зменшенням довжини ланцюгу імовірність цієї реакції знижується. Тому для підвищення селективності за карбоновими кислотами треба створити умови коротколанцюгового окиснення *n*-парафінів [21, 32]. Одним із можливих шляхів є використання каталізаторів. Відомо, що найефективнішим каталізатором окиснення *n*-парафінів до карбонових кислот є мангановий каталізатор [1, 2, 34, 37–39].

Вклад різних класів гідропероксидів у розгалуження ланцюгів під час окиснення *n*-декану за наявності манганвмісних каталізаторів вивчено на прикладі $MnSt_2$ і $KSt + MnSt_2$ [40]. Для цього досліджено розклад біфункціональних гідропероксидів на вказаних каталізаторах і проведено порівняння з каталітичним розпадом МГП [36]. Манганвмісні каталізатори швидко дезактивуються ДГП, що добре узгоджується з результатами розкладу НГП на цих самих каталізаторах у атмосфері кисню [36].

Початкова швидкість бруто-розкладу ДГП на $MnSt_2$ менша початкової швидкості розкладу НГП на цьому ж каталізаторі майже утричі. На змішаному каталізаторі мангановому каталізаторі початкові швидкості для обох класів гідропероксидів близькі. Звідси випливає, що манганвмісні каталізатори проявляють приблизно однакову активність до розкладу МГП і ДГП, але швидко дезактивуються останніми.

Методом інгібіторів показано, що каталітичний розклад ДГП, подібно до термічного, перебігає лише неланцюговим (радикальним і молекулярним) шляхом. Індукований напрям розкладу відсутній. Значення відповідних констант розкладу ДГП за наявності стеарату мангану і суміші стеаратів калію і мангану подано у табл. 4.

Таблиця 4. Кінетичні параметри каталітичного розкладу ДГП (розчинник – *n*-декан; $[D]_0 = 0,06$ моль/л; $T = 333$ К)

Каталізатор	[Каталізатор] 10^3 , моль/л	$k_p \cdot 10^4$, c^{-1}	$k_m \cdot 10^4$, c^{-1}	Розклад, %	
				радикальний	молекулярний
$MnSt_2$	0,5	7,09(1,87)	2,91	71	29
$KSt + MnSt_2$	1,0 + 1,0	5,11(1,44)	0,89	85	15
$KSt + MnSt_2$ (осад)	1,0 + 1,0	0,20(0,04)	–	–	–

Примітка. У дужках для порівняння подані відповідні константи швидкості для НГП [25].

Порівнянням констант швидкостей радикального розкладу ДГП і НГП [36] за наявності манганвмісних каталізаторів встановлено, що вони є величинами одного порядку. Співвідношення констант k_{pD}/k_{pM} (табл. 5) змінюється від 80 (за термічного розкладу) до 3,5–4,2 (за каталітичного розкладу), тобто каталізатори нівелюють різницю у властивостях ДГП і МГП.

Таблиця 5. Співвідношення констант швидкості радикального розкладу ДГП і НГП під час термічного та каталітичного розкладу

Каталізатор	[Каталізатор]·10 ³ , моль/л	T, К	k _{рДГП} /k _{рНГП}
Без каталізатора	–	413	80 : 1
MnSt ₂	0,5	333	4,2 : 1
KSt + MnSt ₂	1,0 + 1,0	333	3,5 : 1
KSt + MnSt ₂ (осад)	1,0 + 1,0	333	5,3 : 1

Для кількісної оцінки вкладу різних груп гідропероксидів у розгалуження ланцюгів у процесі каталізованого сумішно стеаратів калію і мангану окиснення *n*-декану при 413 К вивчено склад утворених пероксидних сполук, а також ініціюючу здатність осаду каталізатора. Відомо, що для окиснення *n*-декану, каталізованого солями калію і мангану, характерна така закономірність: на початку процесу каталізатор зазнає цикл валентних перетворень, а потім випадає в осад. Однак процес продовжує розвиватись за каталітичним маршрутом, тобто утворений шлам каталізатора ініціює реакцію [37].

Осад каталізатора одержували таким чином: у реактор завантажували *n*-декан, потрібну кількість каталізатора і нагрівали у струмені аргону до 413 К і повного розчинення каталізатора. Потім подачу аргону припиняли і окиснювали молекулярним киснем протягом 30 хв. Одержаний оксидат фільтрували, осад каталізатора ретельно промивали гексаном і сушили за кімнатної температури. Далі визначали швидкість радикального розкладу ДГП і НГП за наявності осаду калій-манганового каталізатора. Значення відповідних констант подано у табл. 4. У порівнянні з гомогенним каталізатором ініціююча здатність гетерогенного каталізатора значно нижча, однак співвідношення констант при цьому істотно не змінюється (табл. 5).

В умовах каталітичного окиснення кількісний склад пероксидних сполук порівняно з термічним процесом практично не змінювався (табл. 6). Відносний вміст МГП на початкових стадіях процесу становив майже 60 %, а суми КГП і ДГП – приблизно 40 %.

Таблиця 6. Склад пероксидних сполук, які утворюються під час каталітичного окиснення *n*-декану (T = 413 К; [MnSt₂] = [KSt] = 1·10⁻³ моль/л)

Час окиснення, хв	Вміст МГП, %	Сумарний вміст ДГП і КГП, %
15	62	38
30	59	41
60	58	42
90	54	46
120	52	48
180	50	50
240	51	49

Для спрощення розрахунків приймаємо, що константи швидкості радикального розкладу ДГП і КГП за наявності осаду калій-манганового каталізатора майже рівні, а вміст КГП у початковому періоді, як і в термічному процесі, не перевищує 5 %:

$$W_{\text{рС}} = k_{\text{рС}} [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma} = k_{\text{рМГП}} [\text{МГП}] + 0,5 k_{\text{рДГП}} [\text{ДГП}] + k_{\text{рКГП}} [\text{КГП}];$$

$$[\text{МГП}] = 0,6 [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma}; [\text{ДГП}] = 0,35 [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma};$$

$$[\text{КГП}] = 0,05 [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma};$$

$$W_{\text{рС}} = 0,6 k_{\text{рМГП}} [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma} + 0,5 \cdot 0,35 k_{\text{рДГП}} [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma} + 0,05 k_{\text{рДГП}} [-\text{O}-\text{O}-]_{\Sigma};$$

$$(W_{\text{рМГП}} / W_{\text{рС}}) 100 \% = 33 \%$$

Вміст ДГП (табл. 6) визначено в розрахунку на одну групу -ООН, тому у вираз швидкості розгалуження, яка забезпечується цими пероксидами, введений коефіцієнт 0,5.

Відносний вклад МГП у розгалуження ланцюгів на початкових стадіях окиснення *n*-декану за наявності калій-манганового каталізатора становив 33 %, а ДГП і КГП – 67 %. Отже, у разі переходу від термічного окиснення *n*-декану до окиснення за наявності К-Мп-каталізатора вклад моногідропероксидів у розвиток процесу істотно зростає.

Таким чином, у процесі рідиннофазного окиснення *n*-парафінів калій-мангановий каталізатор, з одного боку, зменшує імовірність перебігу реакції внутрішньомолекулярного продовження ланцюгів [32], що призводить до зниження виходу ДГП і КГП, з іншого – залучає у розгалуження ланцюгів МГП, вклад яких стає сумірним з вкладом ДГП і КГП. Це зумовлює нагромадження останніх в оксидаті, тому їх відносний вихід в умовах каталітичного окиснення досить високий.

Література

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.
2. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е., *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*, Минск, Наука и техника, 1975.
3. Иванов К.И., *Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов*, Москва, Ленинград, Гостоптехиздат, 1949.
4. Иванов К.И., Савинова В.К., Жаховская В.П., *Докл. АН СССР*, 1948, **19** (4), 703.
5. Benton J.L., Wirth M.M., *Nature*, 1953, **171** (4345), 269.
6. Pritzkow W., Muller K.A., *Liebigs Ann. Chem.*, 1955, **597** (3), 167.

7. Лангенбек В., *Проблемы кинетики и катализа*, 1957, **9** (1), 104.
8. Левандевский О.Е., Мусина М.М., Незнанов А.Г., *Газоконденсаты и нефти*, Ашхабад, 1968.
9. Иванов К.И., Савинова В.К., Жаховская В.П., *Докл. АН СССР*, 1950, **72** (5), 903.
10. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин С.Г., *Успехи химии*, 1994, **63** (9), 793.
11. Pritzkov W., *Chem. Ber.*, 1954, **87** (11), 1668.
12. Pritzkov W., *Ibid*, 1955, **88** (4), 572.
13. Brown N., Harting M.J., Rodel M.J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77** (7), 1756.
14. Brown N., Andersen A.W., Schweitzer C.E., *Ibid*, 1955, **77** (7), 1760.
15. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., *Журн. физ. химии*, 1961, **35** (2), 444.
16. Рассадина Л.И., Светличный М.М., Фрейдин Б.Г., Цыковский В.К., *Нефтехимия*, 1971, **11** (5), 714.
17. Баева Т.Е., Вайтруб Ю.Я., Москович Ю.Л., Фрейдин Б.Г., *Там же*, 1972, **12** (3), 358.
18. Jensen R.K., Korcsek S., Mahoney L.R., Zinbo M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101** (25), 7574.
19. Дмитриева О.П., Соляников В.М., *Нефтехимия*, 1978, **18** (5), 785.
20. Дроздова Т.И., Петров Л.В., Соляников В.М., *Там же*, 1981, **21** (3), 408.
21. Лявинец А.С., *Дис. ... канд. хим. наук*, Черновцы, 1982.
22. Беленков В.Н., Червинский К.А., Лявинец А.С., *Нефтехимия*, 1982, **22** (5), 623.
23. Lauterbach G., Karabet F., Makhoul M., Pritzkov W., *J. Prakt. Chem.*, 1994, **336** (8), 712.
24. Chaly L., Peitzsch R., Pritzkov W., et al., *Ibid*, 1987, **329** (4), 545.
25. Лявинец А.С., Червинский К.А., Беленков В.Н., *Журн. прикл. химии*, 1988, **61** (3), 588.
26. Лявинец А.С., Червинский К.А., *Синтез 2-нонилгидропероксида*, Деп. в ОНИИТЭХим. № 1030хп – Д 80, Черкассы, 1980 (РЖХим., 1981, 11Ж84).
27. Липес В.В., Бокова Е.А., Морозова В.И., *Кинетика и катализ*, 1986, **27** (3), 570.
28. Липес В.В., *Там же*, (5), 1046.
29. Денисов Е.Т., *Нефтехимия*, 1986, **26** (6), 723.
30. Потатуев А.А., Москвина Г.И., Мухина Г.Н., Дейникина Н.И., *Там же*, 1973, **13** (2), 204.
31. Потатуев А.А., Майзуз З.К., Москвина Г.И., Дейникина Н.И., *Теория и практика жидкофазного окисления*, Москва, Наука, 1974.
32. Потатуев А.А., Майзуз З.К., Москвина Г.И., Дейникина Н.И., *Нефтехимия*, 1973, **13** (3), 441.
33. Воскресенская Н.К., Фрейдин Б.Г., *Журн. прикл. химии*, 1977, **50** (6), 1315.
34. Соляников В.М., Демидов И.Н., Перченко А.А., *Нефтехимия*, 1982, **22** (4), 531.
35. Соляников В.М., Петров Л.В., Дроздова Т.И., *Там же*, 1986, **26** (6), 766.
36. Лявинец А.С., Червинский К.А., *Каталитическое разложение 2-нонилгидропероксида*, Деп. в ОНИИТЭХим. № 317хп, Черкассы, 1982 (РЖХим., 1982, 13Б1089).
37. Маньковская Н.К., *Синтетические жирные кислоты*, Москва, Химия, 1965.
38. Перченко А.А., *Поверхностно-активные вещества и синтетические жирозаменители*, 1966, (2), 12.
39. А.с. 4283926 СССР. Способ получения синтетических жирных кислот, В.Н. Беленков, К.А. Червинский, И.И. Наконечный, А.С. Лявинец, Л.К. Иванович (СССР) № 1524438; Заявлено 22.07.89; опубл. в Бюл. изобрет, 1990, С № 38, МКИ С 07 С 43/16, 41/08.
40. Лявинец А.С., Червинский К.А., Плужников В.А., *Журн. прикл. химии*, 1990, **63** (7), 1558.

Надійшла до редакції 26 березня 2002 р.

Состав гидропероксидов и их роль в разветвлении цепей при жидкофазном окислении *n*-парафинов

А.С. Лявинец

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
Украина, 58012 Черновцы, ул. Коцюбинского, 2; тел. (03722) 58-48-99

Рассмотрены состав и строение пероксидных соединений, которые образуются при жидкофазном окислении *n*-парафинов, и их роль в иницировании цепей. Показано, что наряду с изомерными моногидропероксидами имеет место накопление β -дигидро- и β -кетогидропероксидов, которые образуются в результате реакции внутримолекулярного продолжения цепей пероксирадикалами. На начальных стадиях процесса бифункциональные пероксиды являются основными разветвляющими агентами. Протекание реакции внутримолекулярного продолжения цепей является одной из причин низкой избирательности по кислотам жидкофазного окисления *n*-парафинов. Рассмотрены основные пути уменьшения ее вклада в общий баланс процесса.

Composition of hydroperoxides and their role in branching of chains of liquid-phase oxidation *n*-paraffins

O.S. Lyavinets

*Chernivtsy National University by Urij Fedkovich,
2, Kotsjubinsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine, Tel. (03722) 58-48-99*

The composition and structure of peroxidic compounds formed at liquid-phase oxidation of *n*-paraffins and their role in initiation of chains has been considered. It has been shown that isomeric monohydroperoxides and β -dihydro- with β -keto hydroperoxides are heaped in parallel. The last are formed as a result of intramolecular continuation of chains by peroxide radicals. At initial stages of process bifunctional peroxides are the basic branching out agents. The course of reaction of intramolecular chains is one of the reasons of low selectivity on acids at liquid-phase oxidation of *n*-paraffins. The basic ways of reduction of its contribution to general balance of process have been considered.

Технология восстановления компрессии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания без разборки

Величина компрессии в цилиндрах двигателя и давление масла в системе смазки – основные показатели технического состояния двигателя внутреннего сгорания. Снижение компрессии в цилиндрах влияет на ухудшение воспламенения и сгорания горючей смеси. В результате ухудшаются пусковые качества двигателя, его мощностные, экологические и экономические параметры.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработана технология восстановления двигателей без разборки, позволяющая повысить компрессию в цилиндрах до номинальных значений при предельном снижении ее до 1,5–2,0 раза относительно паспортных данных.

Технология заключается в напылении на стенки цилиндров металлополимерного покрытия, восстанавливающего отклонения от цилиндричности (конусность, эллиптичность) и повышающего на 1–2 класса чистоту зеркала гильзы. Покрытие обладает уникальными антифрикционными и износостойкими свойствами: трение и износ уменьшаются на 1–2 порядка.

При периодической обработке через 1000 моточасов эксплуатации технология позволяет в несколько раз продлить ресурс двигателя до капитального ремонта.

Технология применяется для восстановления карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей автомобилей и другой техники.

Телефон: 559-71-81