P.3345/62

CHEMIA z. 10

ALFRED HOPFINGER

SYNTEZA WYŻSZYCH KWASÓW ALKILOSULFONOWYCH POPRZEZ ODPOWIEDNIE WODORONADTLENKI

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 57 – GLIWICE 1962

SPIS TREŚCI

Wstęp 3

I. Autokataliczne utlenianie indywiduów węglowodorowych . 4

II. Katalityczne utlenianie indywiduów węglowodorowych . 21

III. Utlenianie wtórne węglowodorów w procesie quasi — ciągłym 21

IV. Utlenianie węglowodorów naturalnych 29

V. Synteza kwasów alkilosulfonowych z odpowiednich wodoronadtlenków 32

VI. Uboczne produkty syntezy wodoro-nadtlenków i możliwości ich wykorzystania 37

VII. Związki pomiędzy budową chemiczną a niektórymi fizyko-chemicznymi i użytkowymi własnościami kwasów alkilosulfonowych 41

VIII. Część doświadczalna 47

Najważniejsze symbole używane w niniejszej pracy 56

Literatura 57

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 57

ALFRED HOPFINGER

P.3345/62

SYNTEZA WYŻSZYCH KWASÓW ALKILOSULFONOWYCH POPRZEZ ODPOWIEDNIE WODORONADTLENKI

PRACA HABILITACYJNA Nr 17

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 30. III. 1962 r.

GLIWICE 1962

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Andrzej Grossman

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej

Oddano do wyk. 24. IV. 1962 Zam. 633 G-20 Ark. druk. $5^{10}/_{16}$ Ark. wyd. $4^{10}/_{16}$
Papier powielacz. kl. V, 61×86, 70 g Nakład 300+55 Cena zł 5.80

Zakład Produkcji Pomocy Naukowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Wstęp

W jednym z referatów, wygłoszonych na Międzynarodowym Kongresie Naftowym w USA, autorzy (1) opisali nową, interesującą metodę syntezy wyższych kwasów alkilosulfonowych. Kwasy te powstają w przypadku działania kwaśnym siarczynem sodowym na wyższe wodoronadtlenki alkilowe, utworzone w procesie ulteniania odpowiednich frakcji naftowych. Metoda ta została również opatentowana.

Wspomniana publikacja posiadała charakter dość ogólnikowy - nie wiele miejsca poświęcono w niej problematyce otrzymywania wodoronadtlenków z wydajnością technicznie opłacalną; nieco dokładniej potraktowano zagadnienie syntezy oraz wyodrębniania sulfokwasów. W ostatniej wreszcie części podano własności techniczne produktu, otrzymanego z frakcji ropy parafinowej, wrzącej w granicach 250 - 350°C. Zdaniem autorów uzyskane przez nich sole sodowe kwasów alkilosulfonowych są lepszymi detergentami aniżeli masowo obecnie produkowany dodecylobenzenosulfonian sodowy.

Praca niniejsza miała na celu wstępne zbadanie możliwości wykorzystania wyżej wspomnianej metody dla celów technicznych. W związku z powyższym należało podjąć dość rozległe badania o charakterze podstawowym, które pozwoliłyby wyjaśnić następujące dwa zagadnienia:

po pierwsze - czy możliwe jest otrzymanie wyższych wodoronadtlenków alkilowych z wydajnością technicznie opłacalną w reakcji utleniania tlenem powietrza wyższych węglowodorów nasyconych

i po drugie - czy własności użytkowe utworzonych sulfokwasów, a więc zdolność prania, emulgowania, mycia powierzchni gładkich oraz zwilżania odpowiadają wymaganiom stawianym syntetycznym środkom powierzchniowo czynnym przez współczesny przemysł.

Mniej uwagi poświęcono problemowi przeprowadzenia wodoronadtlenku w kwas sulfonowy, ograniczając się jedynie do nieznacznego udoskonalenia przepisu preparatywnego, podanego w wymienionym referacie.

I. AUTOKATALITYCZNE UTLENIANIE INDYWIDUÓW WĘGLOWODOROWYCH

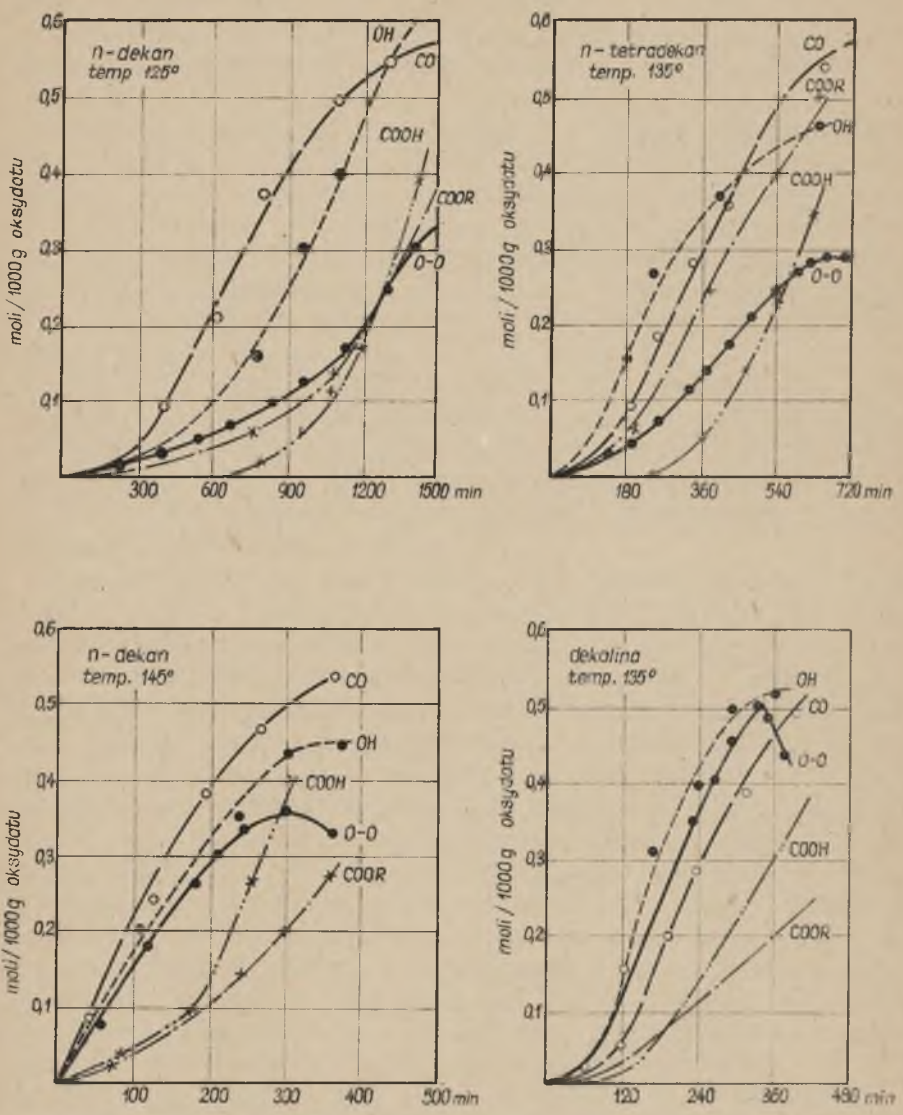
a) Ogólna charakterystyka procesu

Opisane poniżej doświadczenia miały na celu, po pierwsze - określenie podstawowych prawidłowości rządzących autokatalitycznym utlenianiem różnorodnych typów węglowodorów nasyconych, po drugie - znalezienie optymalnych warunków otrzymywania wodoronadtlenków i po trzecie - ustalenie kryteriów pozwalających w sposób możliwie ścisły określić, który z przebadanych procesów dał najkorzystniejsze rezultaty w sensie wydajności, szybkości i selektywności reakcji.

Do doświadczeń wytypowano cztery indywidua chemiczne, a mianowicie: dekan, dodekan, tetradekan oraz dekalinę. Pierwsze trzy z wymienionych węglowodorów dają możność zbadania przebiegu procesu w warunkach nieobecności trzeciorzędowych atomów węgla, a dalej pozwalają na zorientowanie się odnośnie wpływu wzrostu ciężaru molowego w szeregu homologicznym n-parafinów. Utlenianie dekaliny miało na celu wyjaśnienie wpływu trzeciorzędowych atomów węgla oraz układów pierścieniowych na wydajność i selektywność syntezy nadtlenków.

Ze względów natury praktycznej utlenianie prowadzono wyłącznie przy użyciu powietrza. We wszystkich doświadczeniach obciążenie reaktora wynosiło około 0,15 l powietrza na mol węglowodoru na minutę. Szereg wstępnie wykonanych prób wykazał, że jest to ilość całkowicie wystarczająca dla uzyskania stanu nasycenia i że dalsze podnoszenie przepływu nie wpływa w sposób widoczny na szybkość procesu utleniania.

Podstawowym tedy parametrem zmiennym, wpływ którego należało zbadać była temperatura procesu. Już wstępne doświadczenia wykazały, że celowe jest zbadanie jedynie stosunkowo wąskiego zakresu temperatur leżącego w granicach od 125°C do 145°C. Poniżej wymienionego interwału szybkość procesu była z technologicznego punktu widzenia zbyt mała, w temperaturach wyższych stwierdzono natomiast intensywną destrukcję węglowodoru wyjściowego z równoczesnym tworzeniem się pokaźnych ilości niskodrobinowych kwasów karbonowych.



Wykres I. Przykłady przebiegu utleniania pierwotnego indywiduów węglowodorowych (objaśnienia patrz wykres II)

W szeregu wypadków doprowadzenie reakcji do końca (tj. aż do uzyskania maksymalnej wydajności nadtlenków) okazało się w temperaturze 145°C niemożliwe, w związku bowiem z utworzeniem się większej ilości niżej wrzących produktów reakcji, temperatura wrzenia spadała poniżej założonej wartości.

Na uwagę zasługuje obserwacja, że wyżej opisany spadek temperatury w ostatniej fazie procesu utleniania nie naruszał w sposób widoczny jego kinetycznego przebiegu, tzn. nie obserwowano natychmiastoswego spadku prędkości reakcji ani też wyraźnych załamań krzywych kinetycznych. Na odwrót natomiast, nieznaczna nawet zmiana temperatury w początkowej fazie reakcji wpływała w sposób istotny na dalszy przebieg procesu utleniania.

Pierwszy cykl doświadczeń objął tzw. "utlenianie pierwotne" tj. utlenianie węglowodorów świeżo oczyszczonych, których nie poddawano poprzednio działaniu czynników utleniających. Na wykresie I przedstawiono niektóre wyniki.

Jak widać uzyskano typowe krzywe, charakterystyczne dla procesów autokatalitycznych (2).

Należy jednakże podkreślić, iż z punktu widzenia technologii syntezy połączeń wodoronadtlenkowych uzyskane w tym cyklu doświadczeń wyniki nie posiadają istotnego znaczenia. Niska wydajność podstawowego produktu reakcji sprawia, że wytwórnia wodoronadtlenków pracować musi zawsze przy użyciu dużych ilości oleju powrotnego i nieznacznym jedynie uzupełnieniu węglowodorem świeżym. Jak wykazał kolejny cykl doświadczeń, charakter krzywych kinetycznych "procesu wtórnego" tj. utleniania mieszaniny produktu powrotnego i świeżego, różni się znacznie od charakteru krzywych utleniania pierwotnego, co niewątpliwie dowodzi, że uległ zmianie mechanizm reakcji utleniania. Ponieważ nie znaleziono w literaturze żadnych danych traktujących o wyżej wymienionym zjawisku, przeto w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy podjęto próbę możliwie szczegółowej jego analizy, uwzględniając w pierwszym rzędzie podstawowe parametry technologiczne: tj. czas reakcji, jej wydajność i selektywność.

Zwracany do kolejnego utleniania produkt był oczywiście wolny od wodoronadtlenków, które usuwano praktycznie ilościowo w reakcji z kwasnym siarczynem sodowym, a także wolny był od kwasów, które wymywano wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Przy tej ostatniej operacji ulegała również hydrolizie część obecnych w oleju estrów, co wskazuje, że są to łatwo rozkładające się pochodne alkoholi drugorzędowych. Związki karbonylowe i hydroksylowe pozostawały w

większej swej części rozpuszczone w węglowodorze - ich stężenie początkowe w procesach utleniania wtórnego odczytać można na odpowiednich wykresach.

W badaniach nad utlenianiem wtórnym węglowodorów indywidualnych zawartość produktu pierwotnego stanowiła jedynie 20% wagowych. Ta stosunkowo niewielka ilość substancji zawierającej czynnik katalitycznie aktywny, sprawiała, że można było dokładniej prześledzić przebieg utleniania, które w tych warunkach nie przebiegało z nadmierną szybkością.

Na podkreślenie zasługuje obserwacja, iż wszystkie kolejne szarże utleniania, które wykonane były przy tej samej procentowej zawartości produktu pierwotnego, miały mniej - więcej podobny przebieg i dawały niezmienioną wydajność głównego produktu reakcji tj. wodoronadtlenku. Z tego też względu w pracy niniejszej ograniczono się do szczegółowej analizy jedynie pierwszej szarży utleniania wtórnego, którą prowadzono wobec 20% wag. produktu powrotnego, pochodzącego z utleniania pierwotnego.

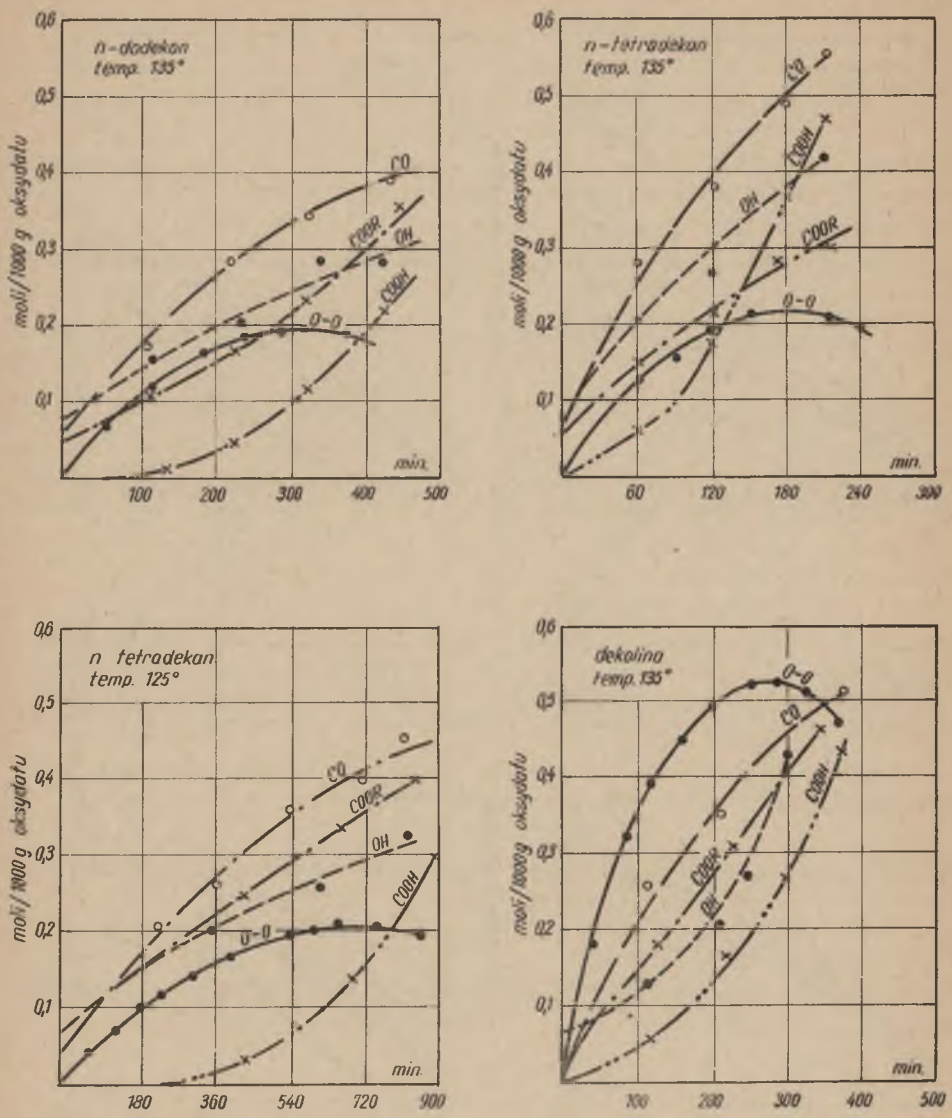
Jak widać z wykresu II najbardziej charakterystyczną cechą procesów prowadzonych z udziałem produktu powrotnego jest ich charakter katalityczny: całkowicie brak tu wstępnego, indukcyjnego stadium reakcji, zaś czas potrzebny dla uzyskania maksymalnej wydajności wodoronadtlenków jest znacznie krótszy aniżeli w procesie pierwotnym. W szeregu przypadków wydajność wodoronadtlenków uzyskana w procesie wtórnym była niższa aniżeli w procesie pierwotnym. Interpretację powyższego zjawiska podano w dalszej części niniejszej pracy.

Krzywa nagromadzania się wodoronadtlenków w procesie utleniania wtórnego, w badanym zakresie czasu, dość dobrze daje się opisać empirycznym równaniem:

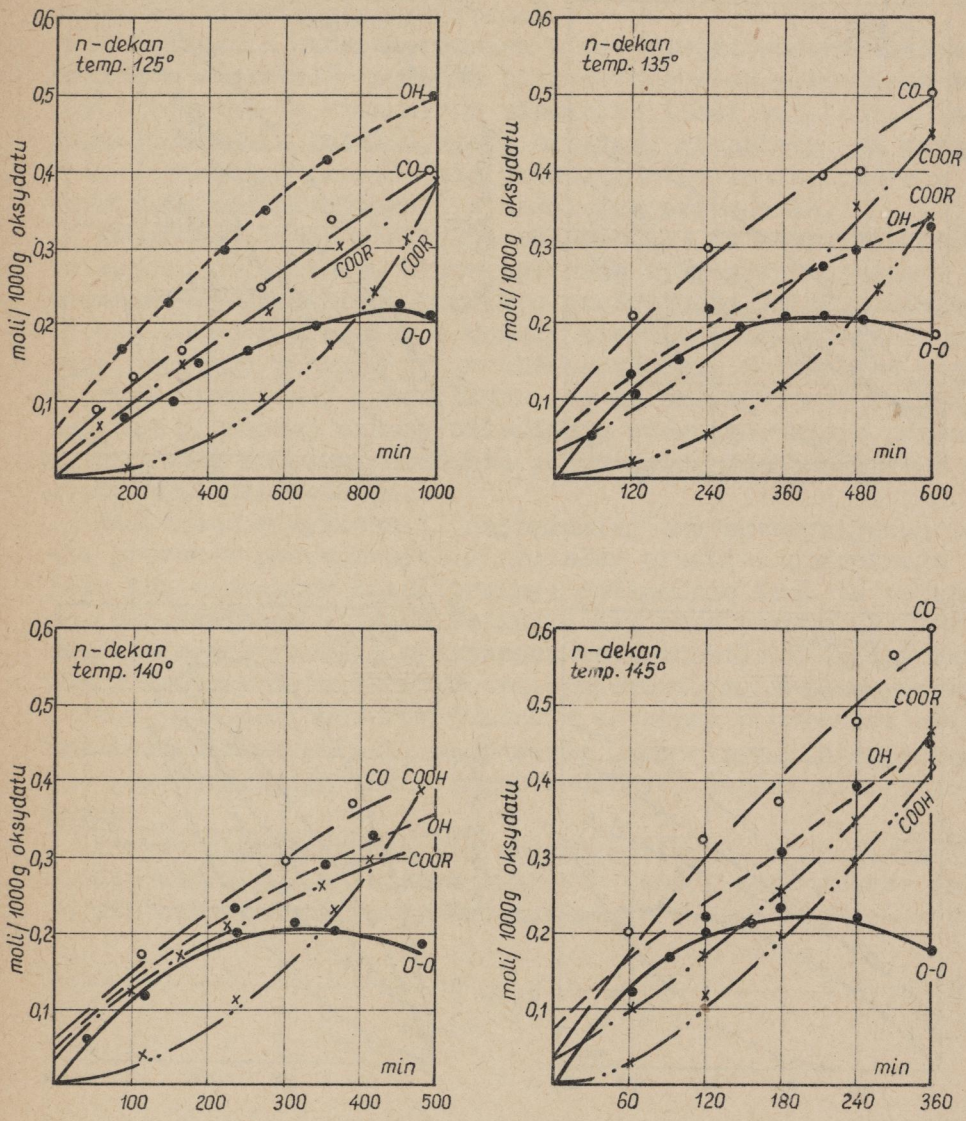
$$y_{o-o} = a(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (I)$$

b) <u>Ilościowa interpretacja kinetyki nagromadzania się wodoronadtlenków</u>

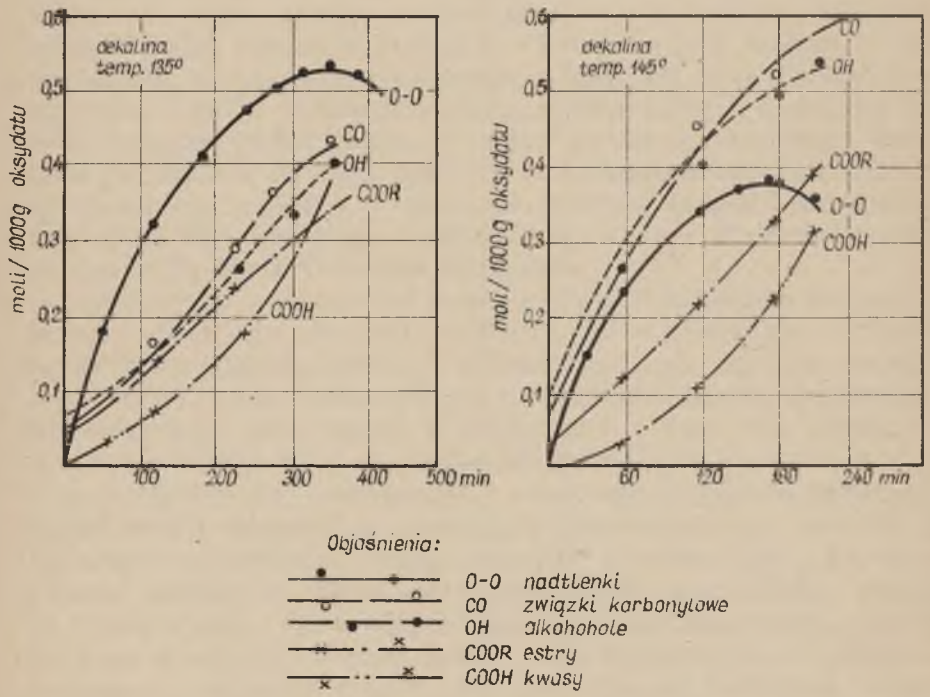
Wydaje się, że przytoczoną powyżej postać równania (I), odzwierciedlającego zmianę stężenia nadtlenków w mieszaninie reakcyjnej, można stosunkowo prosto uzasadnić w oparciu o opracowaną w ostatnich latach przez Emanuela (3,4) teorię



Wykres II c.d. Wtórne utlenianie periodyczne indywiduów węglowodorowych



Wykres II. Wtórne utlenianie periodyczne indywiduów węglowodorowych



Wykres II. c.d. Wtórne utlenianie indywiduów węglowodorowych

Oliwiana

stadiów makroskopowych. Zgodnie z podstawowymi założeniami tej teorii w większości procesów utleniania, zachodzących przy współudziale katalizatorów homogenicznych, w pierwszym czasem dość krótkim - okresie reakcji wytwarza się określona ilość produktu pośredniego, będącego nietrwałym połączeniem chemicznym samego katalizatora z jakąś inną substancją - zwykle z tlenem. Utworzony związek w warunkach reakcji rozpada się na składniki o charakterze wolnych rodników, które z kolei inicjują łańcuchową reakcję utleniania. Nie trudno zauważyć, że tego rodzaju mechanizm musi znaleźć swe odbicie w specyficznej kinetyce reakcji - przebieg jej bowiem i ilość produktów nie są zdeterminowane stężeniem początkowym substratów, lecz w pierwszym rzędzie stężeniem i kinetyką rozpadu związku pośredniego. W wyżej podanych warunkach wydajność produktów reakcji może tylko osiągnąć wartość maksymalną równą $A_o \nu$, gdzie ν oznacza średnią długość zainicjowanego łańcucha przemian chemicznych, a A_o - stężenie początkowe produktu katalitycznie czynnego.

Spróbujemy zastosować wyżej podane rozważanie do rozpatrywanego przez nas procesu. Załóżmy, że w pierwszym, stosunkowo krótkim okresie reakcji utleniania przy udziale produktu powrotnego, bądź utworzyła się określona ilość nietrwałej hipotetycznej substancji o stężeniu A_o, bądź też została ona wprowadzona wraz z produktem powrotnym. Nie wiele wiemy o charakterze tej substancji, sama bowiem istota katalizy powodowanej obecnością produktów powrotnych nie została dotychczas wyjaśniona, można jednakże przypuszczać, że szczególnie aktywne są tu dwualkilonadtlenki oraz etery, zdolne do wytwarzania nietrwałych połączeń nadtlenkowych. Niestety brak w chwili obecnej metod pozwalających na ilościowe oznaczenie niskich stężeń obu wymienionych związków w bardzo skomplikowanych mieszaninach produktów utlenienia. Naturalne wydaje się założenie, iż rozpad tych hipotecznych związków przebiega jako proces monomolekularny, czyli zgodnie z równaniem:

$$\frac{dA}{dt} = - k_1 A \qquad \text{(II)}$$

gdzie

A oznacza stężenie substancji katalitycznie czynnej
t oznacza czas
k współczynnik proporcjonalności

rozwiązując powyższe równanie otrzymamy:

$$A = A_o e^{-k_1 t} \qquad \text{(III)}$$

gdzie

A_o oznacza stężenie początkowe substancji katalitycznie czynnej.

W wyniku rozpadu rozpoczyna się łańcuchowa reakcja utleniania, która, zgodnie z przyjętym obecnie poglądem daje w pierwszej kolejności jeden tylko produkt: wodoronadtlenek (5,6). Stężenie tlenu w toku całego procesu utlenienia jest stałe. Równanie kinetyczne postawania wodoronadtlenku przybierze zatem postać:

$$\frac{d\, y_{o-o\ powst}}{dt} = k_1 \nu A \qquad \text{(IV)}$$

gdzie ν oznacza średnią długość łańcucha.

Wodoronadtlenek jest jak wiadomo nietrwały i łatwo rozkłada się z wytworzeniem wtórnych produktów reakcji - głównie połączeń karbonylowych i hydroksylowych (7,8,9,10). Uzasadnionym wydaje się założenie (choć znane są pewne odstępstwa), że również rozpad wodoronadtlenków jest reakcją pierwszego rzędu, (11,12,13) czyli

$$\frac{dy_{o-o\ rozp}}{dt} = -k_2 y_{o-o} \qquad \text{(V)}$$

Całkowita zatem zmiana stężenia wodoronadtlenków, jest sumą algebraiczną dwu przeciwstawnych procesów: powstawania i rozpadu, których kinetykę przedstawiają odpowiednio równania IV i V.
Zatem:

$$\frac{dy_{o-o}}{dt} = \frac{dy_{o-o\ powst}}{dt} + \frac{dy_{o-o\ rozp}}{dt}$$

i po podstawieniu:

$$\frac{dy_{o-o}}{dt} = k_1 \nu A - k_2\, y_{o-o} \qquad \text{(VI)}$$

Wprowadzając do powyższego równania znalezioną wartość A wg formuły (III), otrzymamy:

$$\frac{dy_{o-o}}{dt} = k_1 \nu A_o e^{-k_1 t} - k_2 y_{o-o} \qquad \text{(VII)}$$

rozwiązując powyższe równanie liniowe, znajdujemy ostatecznie, że:

$$y_{o-o} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} A_o \nu (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad \text{(VIII)}$$

Jak widać znaleziona przez nas na drodze rachunkowej postać równania zgodna jest z postacią znalezioną na drodze doświadczalnej (patrz równanie I). Należałoby jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że iloczyn początkowego stężenia substancji katalitycznie czynnej i średniej długości łańcucha, tj. $A_o \nu$, równy jest maksymalnie możliwemu stopniowi przereagowania węglowodoru wyjściowego: Y. W ten sposób znaleziona przez nas stała doświadczalna "a", znajduje swą interpretację fizyko-chemiczną, jako iloczyn maksymalnie możliwego stopnia przereagowania w procesie katalitycznym i dodatkowego wyrażenia: $\frac{k_1}{k_1+k_2}$

$$y_{o-o} = Y \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad \text{(IX)}$$

Znając empirycznie określone wartości k_1, k_2 oraz a, (patrz tab.I), możemy znaleźć wartość liczbową Y.

$$Y = a \cdot \frac{k_2 - k_1}{k_1} \qquad \text{(X)}$$

Jak widać z danych zamieszczonych w tab.I, znaleziona dla danego węglowodoru wartość Y nie zależy od temperatury. Niestety nie wykonano dotychczas doświadczeń pozwalających na skontrolowanie powyższego wniosku, niewątpliwie należy się tu liczyć z możliwością poważnych odstępstw.

Tab. I

Charakterystyczne stałe kinetyczne badanych indywiduów węglowodorowych

Nazwa węglowodoru	Temp. °C	$a.10^{-3}$	$k_1.10^{-4}$	$k_2.10^{-3}$	Y
n-dekan	125	51	3,0	2,7	0,41
n-dekan	135	47	5,5	5,0	0,38
n-dekan	140	41	6,8	7,6	0,42
n-dekan	145	52	14,0	11,0	0,36
n-dodekan	135	43	7,5	7,5	0,39
n-tetradekan	125	44	4,6	3,8	0,40
n-tetradekan	135	55	12,0	11,0	0,45
dekalina	135	170	15,0	6,2	0,53
dekalina	145	99	23,5	13	0,45

Nie ma podstaw do przypuszczeń, że zaproponowany mechanizm nagromadzania się wodoronadtlenków jest jedynym możliwym. W miarę przebiegu procesu utleniania coraz bardziej może uwidaczniać się wpływ konkurujących reakcji, zachodzących w wyniku inicjowania łańcuchów na innej drodze, aniżeli rozkład rozpatrywanej substancji katalitycznie czynnej. Niemniej w pierwszym, najistotniejszym dla nas okresie reakcji tj. aż do chwili uzyskania maksymalnej wydajności nadtlenków obserwuje się dużą zgodność pomiędzy krzywymi doświadczalnymi i teoretycznymi.

Drugim źródłem nieścisłości w przeprowadzonym przez nas rozumowaniu może stać się fakt, iż wartości "stałych" kinetycznych k_1 i k_2 przyjęliśmy jako rzeczywiście constans, podczas gdy z przeprowadzonych w ostatnich latach doświadczeń wynika, że ulegają one w toku procesu utleniania poważnym zmianom.

I tak Emanuel i współpracownicy (11) określają wartość stałej rozpadu wodoronadtlenku decylowego w temperaturze 140°C w środowisku produktów utlenienia jako wahającą się w granicach od $28 \cdot 10^{-3}$ do $4 \cdot 10^{-3}$. Thomas (12), który badał kinetykę rozkładu czystych wodoronadtlenków w środowisku nieutlenionego oleju parafinowego w temperaturze 150°, określił wartość stałej reakcji rozpadu dla wodoronadtlenku decylu jako równą $24 \cdot 10^{-4}$ zaś dla wodoronadtlenku dekaliny $54 \cdot 10^{-4}$. W tym aspekcie znalezione przez nas wartości stałych k_1 i k_2 musimy traktować jako wartości średnie, czy też wypadkowe. Niemniej widać, iż znaleziona przez nas wartość k_2, czyli stała prędkości rozpadu wodoronadtlenku decylowego odpowiada rzędem wielkosci wartościom znalezionym przez Emanuela.

Rozbieżność pomiędzy danymi uzyskanymi w pracy niniejszej oraz danymi Thomasa ma swe źródło w tym, że autor ten prowadził proces rozkładu wodoronadtlenków w obecności inhibitorów (amin organicznych).

c) <u>Maksymalna wydajność syntezy wodoronadtlenków i jej kryterium</u>

Chcąc znaleźć maksimum krzywej stężenia wodoronadtlenków, obliczamy pierwszą pochodną równania (VIII) i przyrównujemy ją do zera:

$$\frac{dy_{o-o}}{dt} = \frac{k_1}{k_2-k_1} \cdot \nu \cdot A_o \left(-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}\right) = 0$$

stąd

$$k_2 e^{-k_2 t} = k_1 e^{-k_1 t} \quad .$$

Z powyższego równania określić można czas potrzebny dla uzyskania maksymalnej wydajności nadtlenków w określonym procesie: t_{max}.

Logarytmując ostatnie równanie, otrzymamy:

$$\ln k_2 - k_2 t_{max} = \ln k_1 - k_1 t_{max}$$

stąd

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \qquad \text{(XI)}$$

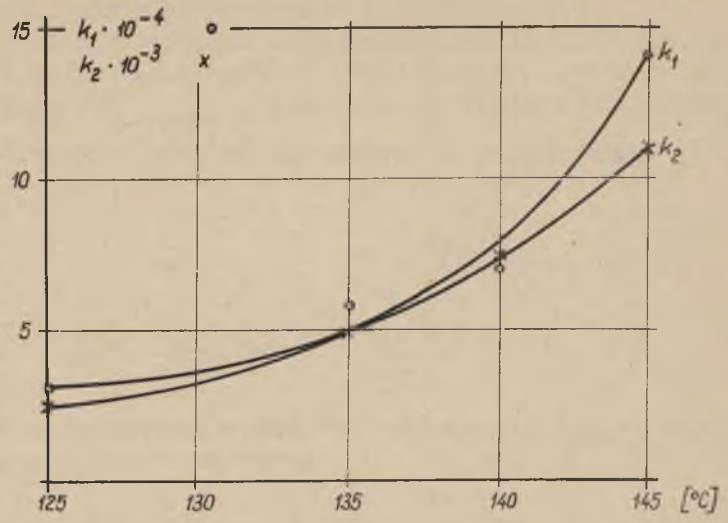
Zamieszczona poniżej tab.II oraz wykresy II, III i IV pozwalają zorientować się we wpływie temperatury oraz budowy chemicznej węglowodorów, na czas potrzebny dla uzyskania maksymalnej wydajności wodoronadtlenków w procesie utleniania wtórnego.

Jak widać ze wzrostem ciężaru molowego węglowodorów n-parafinowych, czas ten ulega wyraźnemu skróceniu.

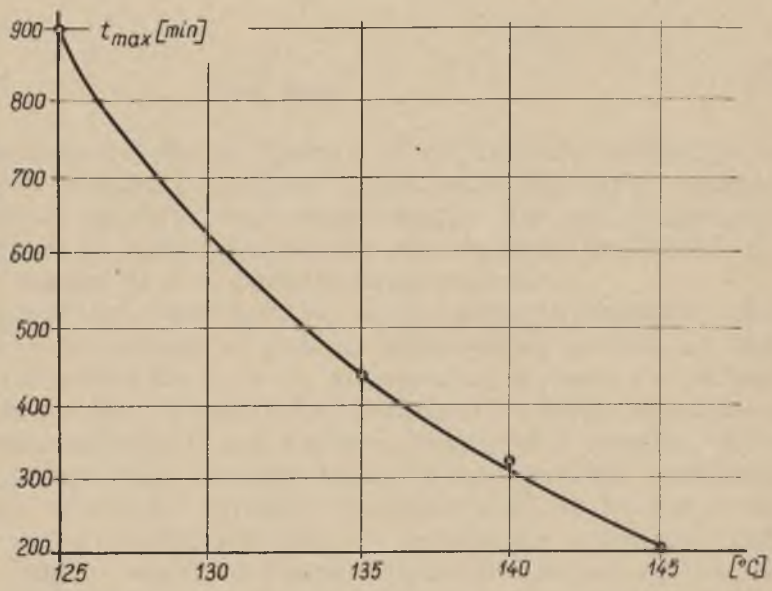
Tab. II

Maksymalne wydajności wodoronadtlenków w procesie utleniania wtórnego i czas potrzebny dla ich uzyskania

Nazwa węglowodoru	Temperatura °C	t_{max} (min)	$y_{o-o\ max}$ (% molowy)
n-dekan	125	900	3,4
n-dekan	135	440	3,2
n-dekan	140	320	3,0
n-dekan	145	210	3,5
n-dodekan	135	340	3,05
n-tetradekan	125	690	3,6
n-tetradekan	135	180	3,8
dekalina	135	300	8,1
dekalina	145	160	5,5



Wykres III. Wpływ temperatury na wartość stałych k_1 i k_2 w procesie wtórnego utleniania n-dekanu



Wykres IV. Wpływ temperatury na wartość t_{max} w procesie wtórnego utleniania n-dekanu

Również obecność węgli trzeciorzędowych oraz struktur pierścieniowych przyspiesza proces utlenienia.

Chcąc obecnie znaleźć maksymalną, możliwą do uzyskania wydajność wodoronadtlenków w periodycznym procesie utleniania wtórnego ($y_{o-o\ max}$), podstawiamy znalezioną wartość t_{max} do równania IX ; po uproszczeniu znajdujemy:

$$y_{o-o\ max} = Y \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \qquad \text{(XII)}$$

Utwórzmy obecnie nową stałą "α" równą stosunkowi dwu rozpatrywanych przez nas stałych:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(XIII)}$$

Podstawiając wartość α do równania XV otrzymamy:

$$y_{o-o\ max} = Y \cdot (\alpha)^{\frac{1}{1-\alpha}} \qquad \text{(XIV)}$$

Równanie powyższe pozwala na określenie niezwykle ważnego z punktu widzenia badanej technologii kryterium maksymalnej wydajności syntezy wodoronadtlenków. Jak widać maksimum to jest funkcją jedynie stosunku dwu stałych prędkości reakcji, a nie zależy od ich bezwzględnej wartości.

Wniosek powyższy stanie się bardziej wyczuwalny również w sensie jakościowym, jeżeli uświadomimy sobie, iż wzrost wartości stosunku $k_1 : k_2$ doprowadza niejako do rozbicia procesu na dwa wyraźnie oddzielone od siebie stadia - pierwsze: nagromadzania się wodoronadtlenków i drugie: ich stopniowego rozkładu. Na wykresie V przedstawiono graficznie jak wzrasta wydajność syntezy wodoronadtlenków ze wzrostem stałej α. Przy małej wartości α utworzony wodoronadtlenek zostaje bardzo szybko i niemal ilościowo rozłożony na wtórne produkty reakcji utleniania - przy dużej wartości α rozkład zachodzi stosunkowo wolno, w wyniku czego wodoronadtlenek nagromadza się w znacznie większej ilości.

Jeżeli zwrócimy dalej uwagę na fakt, iż dla najdokładniej zbadanego przez nas węglowodoru tj. dekanu, wartość α jest mniej więcej stała w całym interwale zbadanych temperatur, to będziemy mogli wysunąć stąd ostateczny wniosek, że nie można podnieść wydajności reakcji na drodze samej tylko zmiany temperatury.

Tab. III

Wpływ temperatury i budowy chemicznej na wartość stałej charakterystycznej α

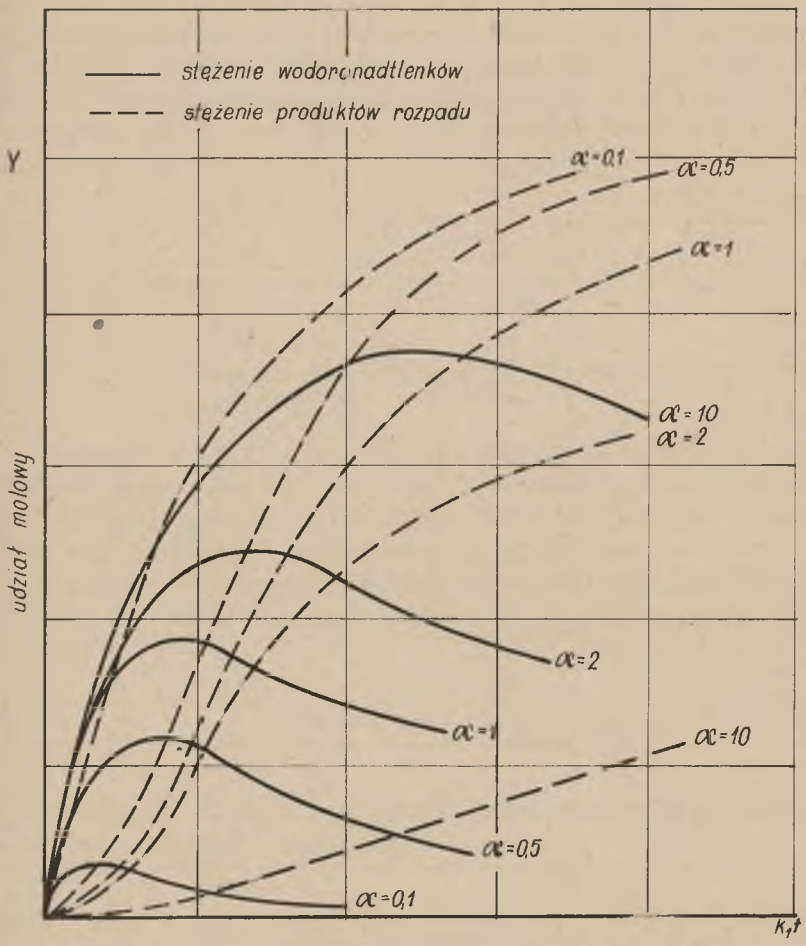
Nazwa węglowodoru	Temperatura	α
n-dekan	125	0,11
n-dekan	135	0,11
n-dekan	140	0,09
n-dekan	145	0,13
n-dodekan	135	0,10
n-tetradekan	125	0,12
n-tetradekan	135	0,11
dekalina	135	0,24
dekalina	145	0,18

Również ciężar molowy w szeregu n-parafinów nie wpływa w sposób wyraźny w zakresie od C_{10} do C_{14} na maksymalną wydajność wodoronadtlenków.

Podstawmy jeszcze wprowadzoną przez nas wartość α, do równania XI otrzymamy wówczas:

$$t_{max} = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1} \qquad \text{(XV)}$$

Równanie powyższe pozwala na ciekawe uogólnienie. Jeżeli bowiem na osiach współrzędnych: y_{o-o} oraz $t.k_1$ wykreślimy krzywe przyrostu stężenia wodoronadtlenków (por. wykres II), to wszystkie krzywe kinetyczne charakteryzujące się identyczną wartością $\frac{k_1}{k_2} = \alpha$ zbiegną się w jedną krzywą. Ponieważ łatwo zauważyć z tablicy II, iż wszystkie indywidua n-parafinowe, niezależnie od temperatury procesu, charakteryzują się tą samą wartością $\alpha = 0,1$, przeto w wyżej wymienionym układzie współrzędnych kinetykę nagromadzania się



Wykres V. Wpływ wartości stałej α na kinetykę nagromadzania się wodoronadtlenków i produktów ich rozpadu

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

nadtlenków zobrazować można jedną uogólniającą krzywą, przedstawioną na wykresie V.

d) Selektywność syntezy wodoronadtlenków i jej kryterium

Jest rzeczą zrozumiałą, że z punktu widzenia technologicznego, czynnikiem bardziej jeszcze istotnym aniżeli maksymalna wydajność jednokrotnego procesu periodycznego jest jego selektywność. Utwórzmy tedy nową funkcję, którą nazwiemy selektywnością procesu utleniania wtórnego - S, i którą zdefiniujemy jako stosunek stężenia wodoronadtlenków do sumy stężeń produktów reakcji utleniania:

$$S = \frac{y_{o-o}}{y_{o-o} + y_{\Sigma}} \qquad \text{(XVI)}$$

gdzie y_{Σ} - oznacza stężenie produktów rozkładu wodoronadtlenków.

Zgodnie z przyjętym obecnie poglądem rozpad wodoronadtlenków jest jedynym źródłem powstawania dalszych produktów reakcji utleniania (11), które mogą oczywiście z kolei ulec długiemu szeregowi różnorodnych przemian.

Kinetykę wyżej wymienionego rozpadu nadtlenków zdefiniowaliśmy równaniem (V), które obecnie przepiszemy w następującej postaci:

$$\frac{d\, y_{\Sigma}}{dt} = k_2 \circ y_{o-o} \qquad \text{(XVII)}$$

Podstawiając do równania powyższego wyliczoną wartość y_{o-o} z równania (IX), otrzymamy:

$$dy_{\Sigma} = - \frac{k_2\, k_1}{k_2 - k_1} \circ Y\, (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})\, dt$$

rozwiązując powyższe równanie różniczkowe o zmiennych rozdzielonych, znajdujemy:

$$y_{\Sigma} = Y(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}) \qquad \text{(XVIII)}$$

Jak widać stężenie produktów rozkładu wodoronadtlenków wzrasta stopniowo, aż do asymptotycznej wartości $A_o = Y_o$ Innymi słowy po dostatecznie długim czasie praktycznie cały wodoronadtlenek ulegnie rozkładowi, zaś produkty rozkładu osiągną maksymalnie możliwe stężenie: Y.

Podstawmy obecnie do równania selektywności reakcji (XVI) znalezioną wartość y_Σ :

$$S = \frac{Y \frac{k_1}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)}{Y \frac{k_1}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) + Y\left(1 - \frac{k_2}{k_2-k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2-k_1} e^{k_2 t}\right)} \qquad \text{(XIX)}$$

Wykonując zaznaczone działania, a następnie mnożąc licznik i mianownik ułamka przez $e^{-k_1 t}$ i podstawiając $\frac{k_1}{k_2} = \alpha$ otrzymamy:

$$S = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \; \frac{e^{\frac{\alpha-1}{\alpha} k_1 t} - 1}{e^{k_1 t} - 1} \qquad \text{(XX)}$$

Zbadajmy obecnie przebieg zmienności funkcji S.
Dla uproszczenia przekształceń podstawiamy:

$$k_1 t = z; \quad \frac{\alpha - 1}{\alpha} = b; \quad \text{oraz} \quad e^z = u$$

wówczas:

$$S = \frac{1}{b} \; \frac{u^b - 1}{u-1}$$

$$\frac{dS}{dz} = u \frac{dS}{du}$$

$$\frac{dS}{dz} = u \frac{\frac{b-1}{b} u^b - u^{b-1} + \frac{1}{b}}{(u-1)^2}$$

Mianownik powyższego równania posiada oczywiście wartość dodatnią.

Zbadajmy obecnie wartość licznika L, jako funkcji $e^z = u$.

$$L(u) = \frac{b-1}{b} u^b - u^{b-1} + \frac{1}{b}$$

$$\frac{dL}{du} = (b-1)\, u^{b-2}(u-1)$$

Zważmy dalej, iż z założeń fizykochemicznych wynika, że

$$u = e^{k_1 t} \geqslant 1 \quad (\text{jako, że} \quad t \geqslant 0, \quad k_1 > 0)$$

i że $\alpha > 0$ (bowiem $k_1 > 0$ i $k_2 > 0$)

przeto $b = 1 - \frac{1}{\alpha} < 1$

czyli $b - 1 = -\frac{1}{\alpha} < 0$

a zatem $\frac{dL}{du} \leqslant 0$

Funkcja L(u) jest tedy malejąca. Najwyższą wartość przyjmuje ona dla u = 1 (czyli dla t = 0), przy czym L (1) = 0. Innymi słowy, dla wszystkich wartości $t \neq 0$, $\frac{dS}{dz} < 0$. Oznacza to, iż funkcja selektywności S, jest funkcją malejącą w czasie.

Obliczmy obecnie lewostronną granicę funkcji S przy t dążącym do zera, czyli przy u dążącym do jedności:

$$\lim_{u \to 1} S = \lim_{u \to 1} \frac{1}{b} \cdot \frac{u^b - 1}{u - 1} = \lim_{u \to 1} \frac{1}{b} \; \frac{bu^{b-1}}{1} = 1$$

Przy czasie dążącym do zera, selektywność dąży lewostronnie do jedności, a zatem do swej wartości maksymalnej.

Znajdźmy jeszcze granicę funkcji selektywności przy czasie dążącym do nieskończoności:

$$\lim_{u \to \infty} S = \lim_{u \to \infty} \frac{1}{b} \frac{bu^{b-1}}{1} = \lim_{u \to \infty} \frac{1}{u^{1-b}} = 0$$

Czyli, gdy czas dąży do nieskończoności, selektywność syntezy wodoronadtlenków dąży do zera.

Jak widać z równania XX, oddzielnej analizy wymaga wypadek, gdy $\alpha = 1$ (ze względu na zerową wartość mianownika). W wypadku tym $k_1 = k_2 = k$.

Wtedy: $S = \frac{z}{e^z - 1}$

$$\frac{dS}{dz} = \frac{-z\,e^z + e^z - 1}{(e^z - 1)^2}$$

badając identycznie jak poprzednio licznik powyższego wyrażenia, jako funkcję z, otrzymamy

$$\frac{dL}{dz} = -z\,e^z < 0 \quad \text{bowiem zawsze } z > 0$$

czyli selektywność jest funkcją malejącą także w wypadku równości stałych prędkości powstawania i rozkładu.
Identycznie jak w przypadku poprzednim:

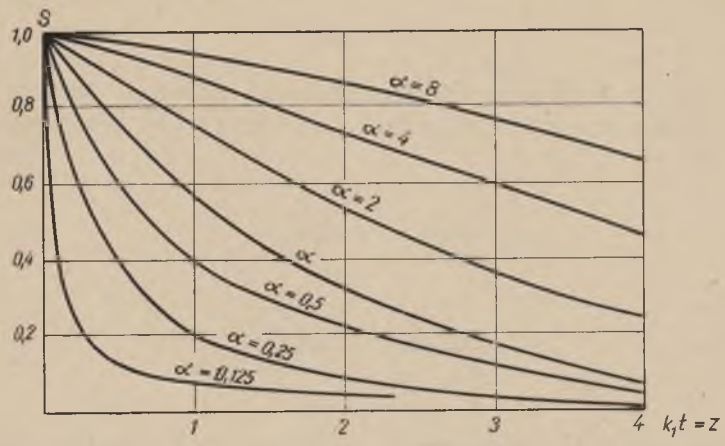
$$\lim_{t \to 0} S = 1$$

oraz

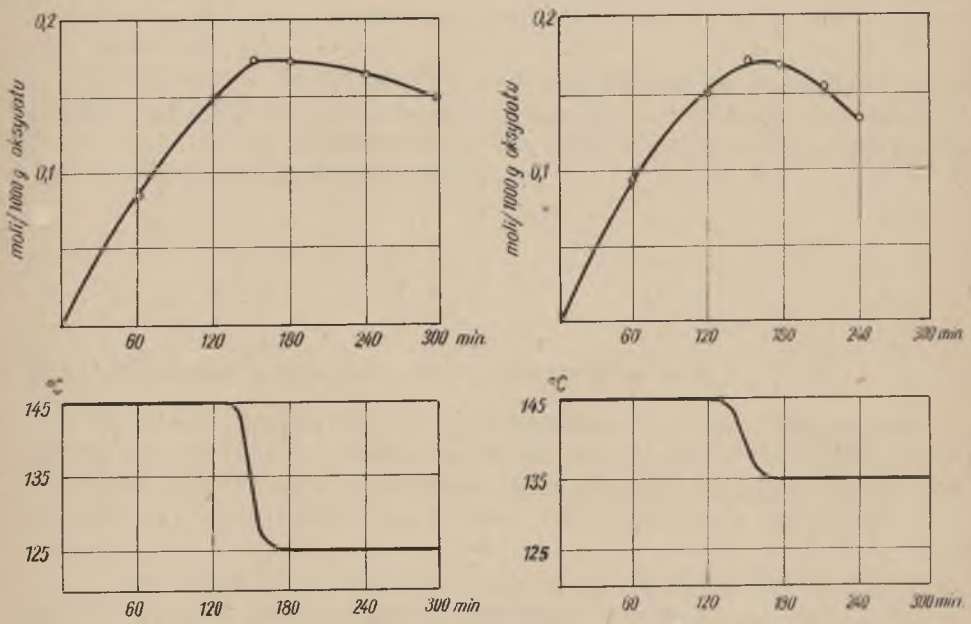
$$\lim_{t \to \infty} S = 0$$

Podsumowując powyższe rozważania stwierdzić możemy co następuje:

1. Selektywność reakcji jest przede wszystkim funkcją stosunku dwu stałych prędkości reakcji k_1 i k_2.
2. Selektywność jest funkcją malejącą, to znaczy im wyższy będzie stopień utlenienia substratu tym mniejszy będzie udział molowy wodoronadtlenku w produktach reakcji.
3. Selektywność reakcji dąży lewostronnie do jedności, czyli przy nieskończenie małym stopniu utlenienia jedynym produktem reakcji byłby wodoronadtlenek.
4. Przy nieskończenie długim czasie utleniania zawartości wodoronadtlenków w mieszaninie reakcyjnej spadnie do zera.



Wykres VI. Wpływ wartości stałej α na selektywność utleniania wtórnego



Wykres VII. Utlenianie wtórne, n-dekanu przy zmiennej temperaturze

POLITECHNIKA ŚLĄSKA Gliwice

Przyjmijmy jeszcze, że wartość funkcji S w punkcie zerowym jest równa jej lewostronnej granicy, czyli

$$S(o) = 1$$

W ten sposób usuwamy lewostronną nieciągłość funkcji i wówczas wartości jej pierwszej i drugiej lewostronnej pochodnej wynoszą:

$$\frac{dS(o)}{dz} = -\frac{1}{2\alpha}$$

$$\frac{d^2S(o)}{dz} = -\frac{2-\alpha}{6\alpha^2}$$

Druga pochodna ma wartość ujemną dla $\alpha > 2$ i dodatnią dla $0 < \alpha < 2$. (Wypadku $\alpha < 0$ nie rozpatrujemy, z założeń bowiem wynika, że α musi być dodatni).

Oznacza to, że dla $\alpha > 2$ wykres funkcji w lewostronnym otoczeniu punktu (0,1) jest wypukły, zaś dla $o < \alpha < 2$ jest wklęsły; dla $\alpha = 2$ funkcja S(z) wykazuje przegięcie. Asymptota pozioma odpowiada wartości S = 0, a za tym jest nią oś $z = k_1t$.

Na wykresie VI przedstawiono pęk krzywych obrazujących z zmianę selektywności procesu utleniania wtórnego w czasie, w zależności od podstawowego kryterium procesu tj. stosunku dwu stałych prędkości reakcji:

$$\frac{k_1}{k_2} = \alpha$$

Czas wyrażono w postaci bezwymiarowej $z = k_1t$.

Jak widać z wykresu VI w zakresie α jakie faktycznie udało się uzyskać, proces jest bardzo nisko selektywny i stężenie nadtlenków w punkcie maksymalnej wydajności procesu periodycznego nie przekracza 15 - 20% sumy produktów reakcji.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że źródłem pewnych, niezbyt wielkich rozbieżności pomiędzy wartościami wyliczonymi a znalezionymi doświadczalnie jest niewątpliwie fakt, że szereg związków (np. kwasy) powstaje w wyniku rozpadu pierwotnego produktu utleniania na dwie lub więcej molekuł.

W efekcie następuje pozorne obniżenie selektywności syntezy, którego oczywiście w interpretacji matematycznej nie uwzględniono.

e) Utlenianie przy zmiennej temperaturze

Z uprzednio przeprowadzonych rozważań wynikałoby, że przez samą tylko zmianę temperatury reakcji nie można zmienić ani maksymalnej wydajności ani selektywności utleniania wtórnego n-parafin.

Uwzględnijmy jednakże fakt, że formuły matematyczne, które pozwoliły nam wysnuć wyżej przytoczony wniosek są funkcjami stosunku dwu stałych:

$$\frac{k_1}{k_2} = \alpha.$$

Jak już kilkakrotnie podkreślano k_1 i k_2 w procesie utleniania nie są faktycznie stałe, lecz wahają się w znacznych granicach, przy czym znalezione przez nas dane liczbowe posiadają charakter wartości wypadkowych.

Zachodzi tedy pytanie czy określony bodziec - np. gwałtowna zmiana temperatury w toku procesu utleniania - nie może w różnym stopniu wpłynąć na szybkość zmieniania się wspomnianych wartości k_1 i k_2, a tym samym zmienić zarówno maksymalną wydajność syntezy wodoronadtlenków jak i jej selektywność.

Celem sprawdzenia słuszności powyższych rozważań wykonano kilka prób utleniania wtórnego, polegających na tym, że rozpoczynano reakcję w temperaturze 145°C, po czym, gdy stężenie nadtlenków w mieszaninie reakcyjnej osiągało wartość ok. 1%, szybko obniżano temperaturę procesu do 125°C. Stwierdzono, że tego rodzaju metodyka syntezy rzeczywiście zmienia maksymalną wydajność wodoronadtlenków, niestety w sensie odwrotnym tzn. powoduje wyraźny jej spadek.

Wyniki wykonanych doświadczeń przedstawiono na wykresie VII.

II. KATALITYCZNE UTLENIANIE INDYWIDUÓW WĘGLOWODOROWYCH

Wiadomo, że najskuteczniejszymi katalizatorami utleniania wyższych węglowodorów w fazie ciekłej są jony metali, zdolnych do występowania w kilku różnych stopniach utleniania. Stwierdzono wysoką aktywność katalityczną jonów miedzi, kobaltu i żelaza. Największe wszelako rozpowszechnienie, a także szerokie zastosowanie techniczne zyskały związki manganu.

Celem sprawdzenia wpływu jonu manganowego na wydajność syntezy wodoronadtlenków w procesie utleniania wtórnego, wykonano kilka doświadczeń przy użyciu dekanu oraz tetradekanu. Katalizatorem był mirystynian manganu.

Wyniki doświadczeń przedstawiono na wykresie VIII. Jak widać obecność manganu wyraźnie przyspiesza proces tworzenia się kwasów karbonowych, przy niemal całkowitym zaniku w mieszaninie reakcyjnej wodoronadtlenków.

Innymi słowy proces rozpadu nadtlenków uległ znacznie większemu przyspieszeniu aniżeli proces ich tworzenia się - tym samym zmniejszyła się również wartość $y_{o-o\ max}$ oraz selektywność procesu.

III. UTLENIANIE WTÓRNE WĘGLOWODORÓW DO NADTLENKÓW W PROCESIE QUASI - CIĄGŁYM

a) Pojęcie procesu quasi - ciągłego

Wyobraźmy sobie przepływowy reaktor cylindryczny o długości l, do którego w sposób ciągły podaje się z określoną prędkością substraty i z którego również w sposób ciągły odbiera się mieszaninę o określonym stopniu przereagowania. W reaktorze tym stężenie produktów reakcji zmienia się od wartości początkowej C_o do wartości końcowej C_k. Przy ustalonym przepływie w każdym przekroju reaktora utrzymuje się pewne stałe, charakterystyczne stężenie produktów. Fakt ten można określić matematycznie:

$$\frac{dc}{dl} \neq 0$$

Jeśli wyobrazimy sobie dowolny element objętościowy mieszaniny reakcyjnej dV i jeżeli pominiemy nieznaczne zmiany jego składu chemicznego powstające wskutek dyfuzji cząstek znajdujących się powyżej lub poniżej rozpatrywanego elementu, to będziemy mogli uznać, że kinetyka reakcji zachodzącej w opisywanym elemencie zgodna jest z kinetyką procesu periodycznego.

Opisane powyżej zjawiska są charakterystyczne dla większości procesów przepływowych. Możliwe jest jednakże prowadzenie reakcji w reaktorze przepływowym z dość dużą nawet prędkością przy stałym stężeniu produktów reakcji na praktycznie całej długości reaktora, a zatem przy:

$$\frac{dc}{dl} = 0$$

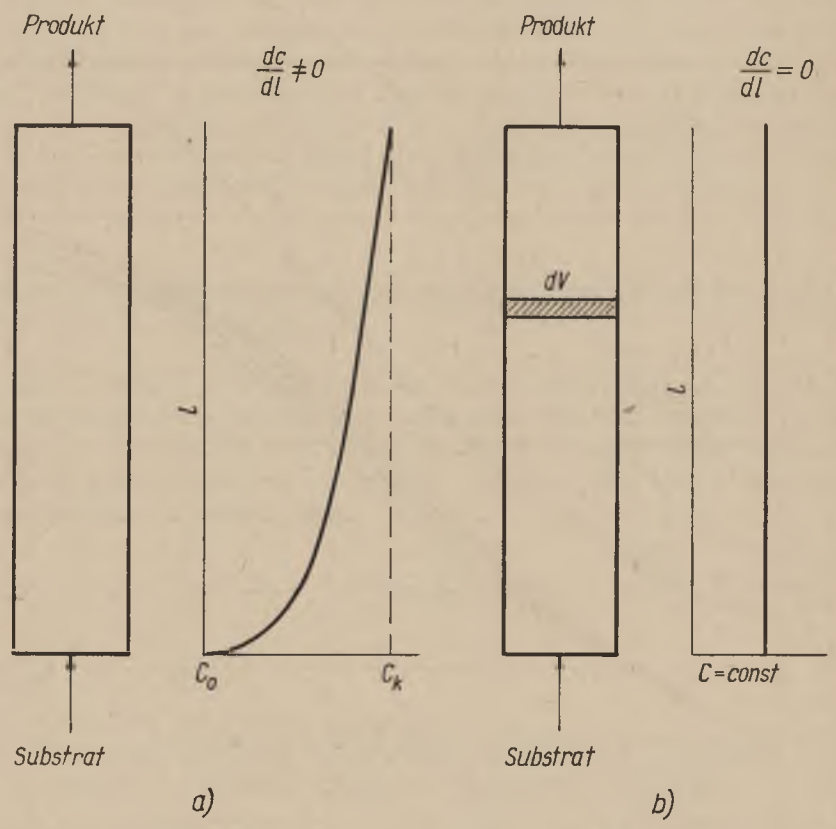
Chcąc uniknąć nieco sztucznego określenia "mieszanie wsteczne" (14) będącego dosłownym tłumaczeniem angielskiego "back mixing" i odnoszącego się w pierwszym rzędzie do reaktorów przepływowych zaopatrzonych w mieszadła, wprowadzimy pojęcie procesu "quasi - ciągłego".

W myśl przytoczonych wyżej uwag proces quasi-ciągły różni się od typowego procesu ciągłego tym, że stężenie produktów i substratów reakcji na całej długości reaktora przepływowego jest stałe.

Charakter quasi - ciągły posiadały przeprowadzane próby utleniania wtórnego przy stałym przepływie obu substratów tj. powietrza i węglowodoru. Jak wiadomo reakcja utleniania przebiega stosunkowo wolno, i w przypadku procesów przepływowych średni czas przebywania masy reakcyjnej w reaktorze jest rzędu kilku godzin, co z kolei odpowiada prędkości przepływu liniowego cieczy rzędu ułamków milimetra na minutę. Równocześnie przez tak wolno płynącą warstwę cieczy przepuszcza się silny strumień powietrza. Przepływające powietrze miesza fazę ciekłą, doprowadzając do praktycznie całkowitego wyrównania stężenia produktów reakcji na całej długości reaktora. Zebrany w toku pracy dość obfity materiał doświadczalny w pełni potwierdził ścisłość wyżej podanych uwag. Skład chemiczny próbek pobieranych równocześnie z różnych wysokości reaktora utleniania posiadał w granicach błędu doświadczalnego identyczny skład chemiczny.

Utlenianie węglowodorów w procesie quasi - ciągłym wykonano w następujący sposób:

Po napełnieniu reaktora substratem, prowadzono proces utleniania w sposób typowo periodyczny, aż do uzyskania



Rys.I. Zasada procesu ciągłego (a) i quasi - ciągłego (b)

POLITECHNIKA ŚLĄSKA GLIWICE

określonego stężenia nadtlenków, po czym rozpoczynano podawanie substratu do dolnej części reaktora. We wszystkich doświadczeniach węglowodór podawano z taką prędkością, aby średni czas przebywania masy reakcyjnej w aparaturze utleniania, równy był czasowi prowadzenia procesu w sposób periodyczny.

Analizując próbki wypływającego z reaktora oksydatu, stwierdzono, że stężenie każdego z produktów reakcji ulega stopniowo zmianie, aż wreszcie po dłuższym lub krótszym czasie ustala się na ściśle określonym poziomie, nie ulegając żadnym dalszym zmianom tak długo, jak długo nie został naruszony, któryś z parametrów reakcji. Zjawisko powyższe przedstawiono w wykresie XIII i XIV. Spróbujmy najpierw przewidzieć na drodze rachunkowej jak wpłynie proces quasi - ciągły na wydajność i selektywność syntezy wodoronadtlenków.

b) Kinetyka powstawania i rozpadu wodoronadtlenków w procesie quasi - ciągłym (15)

Podane niżej rozważania ilościowe odnoszą się do opisanego poprzednio stanu stacjonarnego, tzn. do okresu kiedy stężenia wszystkich produktów reakcji uległy ustaleniu.

Wprowadzimy najpierw pojęcie czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze:

$$\tau = \frac{V}{w}$$

gdzie

V - oznacza objętość reaktora
w - oznacza szybkość podawania substratu ciekłego, a tym samym i szybkość wypływu produktu ciekłego.

Przy przyjęciu jednostkowej objętości reaktora (jak to czynimy w naszych rozważaniach):

$$\tau = \frac{1}{w}$$

Zakładamy, że wodoronadtlenki powstają i rozpadają się wg prawidłowości określonych uprzednio równaniami II, VI, XVII. Poniżej raz jeszcze przytaczamy w.w. równania:

$$\frac{dA}{dt} = - k_1 A \qquad \text{(II)}$$

$$\frac{dy_{o-o}}{dt} = k_1 \sqrt{A} - k_2 y_{o-o} \qquad \text{(VI)}$$

$$\frac{dy_{\Sigma}}{dt} = k_2 y_{o-o} \qquad \text{(XVII)}$$

Bilans materiałowy procesu utleniania powrotnego przedstawić można następującym równaniem:

$$A\sqrt{} + \bar{y}_{o-o} + \bar{y}_{\Sigma} = Y \qquad \text{(XXI)}$$

Równanie charakterystyczne procesu quasi - ciągłego w warunkach ustalonych można wyrazić jak następuje:

$$\frac{d\,\bar{y}_{o-o}}{d\,y_{\Sigma}} = \frac{\bar{y}_{o-o}}{y_{\Sigma}} \qquad \text{(XXII)}$$

Symbole pojęć odnoszących się do procesu quasi - ciągłego, celem odróżnienia od symboli dotyczących procesu periodycznego, oznaczać będziemy poziomą kreską umieszczoną nad odpowiednim znakiem. A więc $\bar{y}_{o-o}$ oznacza stężenie wodoronadtlenków, a $\bar{y}_{\Sigma}$ oznacza stężenie produktów rozpadu wodoronadtlenków w procesie quasi - ciągłym.
Określmy

$$\frac{\bar{y}_{o-o}}{y_{\Sigma}} = m$$

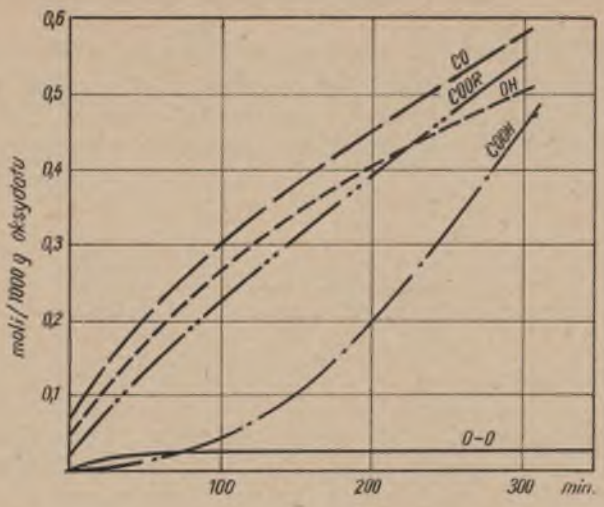
i wyraźmy stężenie badanych przez nas związków jako funkcję "m".
Otrzymamy:

$$\bar{A}\sqrt{} = Y\frac{m}{m+\alpha} \qquad \text{(XXIII)}$$

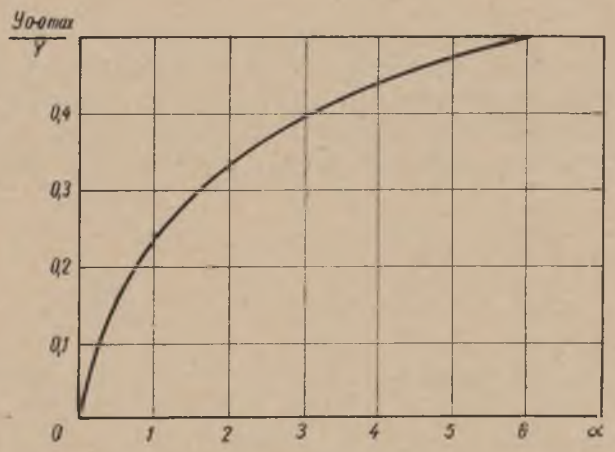
$$\bar{y}_{o-o} = Y\frac{m\alpha}{(m+1)(m+\alpha)} \qquad \text{(XXIV)}$$

$$\bar{y}_{\Sigma} = Y\frac{\alpha}{(m+1)(m+\alpha)} \qquad \text{(XXV)}$$

Równania te określają nam w najogólniejszej formie wydajności poszczególnych produktów reakcji.



Wykres VIII. Utlenianie wtórne n-dekanu wobec 0,3% mydła manganowego



Wykres IX. Wpływ wartości stałej α na maksymalną wydajność syntezy wodoronadtlenków w procesie quasi-ciągłym (utlenianie wtórne)

c) Maksymalna wydajność syntezy wodoronadtlenków w procesie quasi - ciągłym i jej kryterium

Równanie XXIV określa wydajność wodoronadtlenków jako funkcję wartości "m". Celem znalezienia maksymalnie możliwej do osiągnięcia wydajności w procesie quasi - ciągłym, obliczmy pierwszą pochodną powyższego równania i przyrównajmy ją do zera:

$$\frac{d\bar{y}_{o-o}}{dm} = Y\alpha \frac{\alpha - m^2}{(m+1)^2(m+\alpha)^2} = 0 \qquad \text{(XXVI)}$$

stąd $m = \sqrt{\alpha}$

Podstawiając wyżej wyliczoną wartość dla m do równania (XXIV), otrzymamy:

$$\bar{y}_{o-o\ max} = Y \frac{\alpha}{(\sqrt{\alpha}+1)^2} \qquad \text{(XXVII)}$$

Jak widać podstawowe kryterium maksymalnej wydajności wodoronadtlenków w procesie quasi - ciągłym jest funkcją wartości α.
Zależność tę przedstawiono na wykresie IX.

Znajdźmy obecnie średni czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze, potrzebny dla uzyskania maksymalnej wydajności syntezy wodoronadtlenków. Równanie kinetyczne stężenia nadtlenków w procesie quasi - ciągłym można podać w następującej formie:

$$\frac{d\bar{y}_{o-o}}{dt} = k_1 A\nu - k_2\bar{y}_{o-o} - \frac{1}{\tau}\bar{y}_{o-o} \qquad \text{(XXVIII)}$$

wyrażenie $\frac{1}{\tau} \cdot \bar{y}_{o-o}$ określa ilość wodoronadtlenku opuszczającą środowisko reakcji w jednostce czasu.
Z drugiej strony przy stałym stężeniu wodoronadtlenku w środowisku reakcji:

$$\frac{d\bar{y}_{o-o}}{dt} = 0 \qquad \text{(XXIX)}$$

Rozwiązując układ równań (XXVIII) - (XXIX), otrzymamy:

$$k_1 A\nu - (k_2 + \frac{1}{\tau}) \circ \bar{y}_{o-o} = 0 \qquad \text{(XXX)}$$

Podstawiając do równania (XXX):

$$A\nu = \frac{m+1}{\alpha} \circ \bar{y}_{o-o} \qquad \text{(XXXI)}$$

oraz równanie (XXVII)
otrzymamy wreszcie:

$$\tau_{max} = \frac{1}{k_2 \sqrt{\alpha}} \qquad \text{(XXXII)}$$

W tab.IV podano zestawienie pozwalające porównać kilka wartości maksymalnej wydajności wodoronadtlenków i czasów potrzebnych dla ich osiągnięcia w procesie periodycznym z analogicznymi wartościami obliczonymi dla procesu quasi - ciągłego.

Jak widać w procesie quasi - ciągłym maksymalna wydajność wodoronadtlenków, jest niższa aniżeli w procesie periodycznym, zaś czas potrzebny dla uzyskania wyżej wymienionego maksimum jest w procesie quasi - ciągłym dłuższy.

Celem znalezienia ogólnej funkcji, wiążącej wydajność wodoronadtlenków w procesie quasi - ciągłym ze średnim czasem przebywania masy reakcyjnej w reaktorze, znajdźmy związek pomiędzy wartościami "m" i "τ". Podstawiając do równania (XXX) formułę (XXXI), otrzymamy:

$$m = \frac{1}{\tau \circ k_2} \qquad \text{(XXXIII)}$$

Podstawiając z kolei znalezioną wartość "m" do równania XXIV, znajdziemy poszukiwany związek:

$$\bar{y}_{o-o} = Y\alpha \frac{\frac{\alpha}{\tau k_1}}{(\frac{\alpha}{\tau k_1} + 1)(\frac{\alpha}{\tau k_1} + \alpha)} \qquad \text{(XXXIV)}$$

Tab. IV

Porównanie maksymalnej wydajności syntezy wodoronadtlenków oraz czasu potrzebnego dla jej osiągnięcia w procesie periodycznym i quasi - ciągłym

Nazwa węglowodoru	Temp. °C	Proces periodyczny		Proces quasi-ciągły (x)	
		t_{max} (min)	$y_{o-o\ max}$ (% mol)	t_{max} (min)	$y_{o-o\ max}$ (% mol)
Dekan	125	900	3,4	1115	2,6
Dekan	135	440	3,2	603	2,4
Dekan	145	210	3,5	252	2,5
Tetradekan	125	690	3,6	760	2,6
Tetradekan	135	180	3,8	273	2,8
Dekalina	135	300	8,1	343	5,4

(x) wartości obliczone wg wzorów XXVII i XXXII.

Jak już wskazano wyżej, funkcja ta ma swe maksimum w punkcie

$$\tau_{max} = \frac{1}{k_2 \sqrt{\alpha}}$$

Podstawiając następnie znalezioną wartość m (równanie XXXIII) do równania XXV znajdziemy związek pomiędzy średnim czasem przebywania, a wydajnością produktów rozkładu wodoronadtlenków:

$$\bar{y}_{\Sigma} = Y\alpha \frac{1}{(\frac{\alpha}{\tau k_1} : 1)(\frac{\alpha}{\tau k_1} + \alpha)} \qquad \text{(XXXV)}$$

Jak widać funkcja powyższa posiada charakter asymptotyczny: przy nieskończenie długim czasie suma produktów rozkładu osiągnie maksymalnie możliwie stężenie: Y.
Zależność pomiędzy średnim czasem przebywania w strefie reakcji, a wydajnością wodoronadtlenków i produktów ich rozkładu przedstawiono na wykresie X.

Na uwagę zasługuje duża zgodność wyników uzyskanych doświadczalnie z wartościami znalezionymi na drodze rachunkowej. Stwierdzić to można na wykresach XI, XIII i XIV.

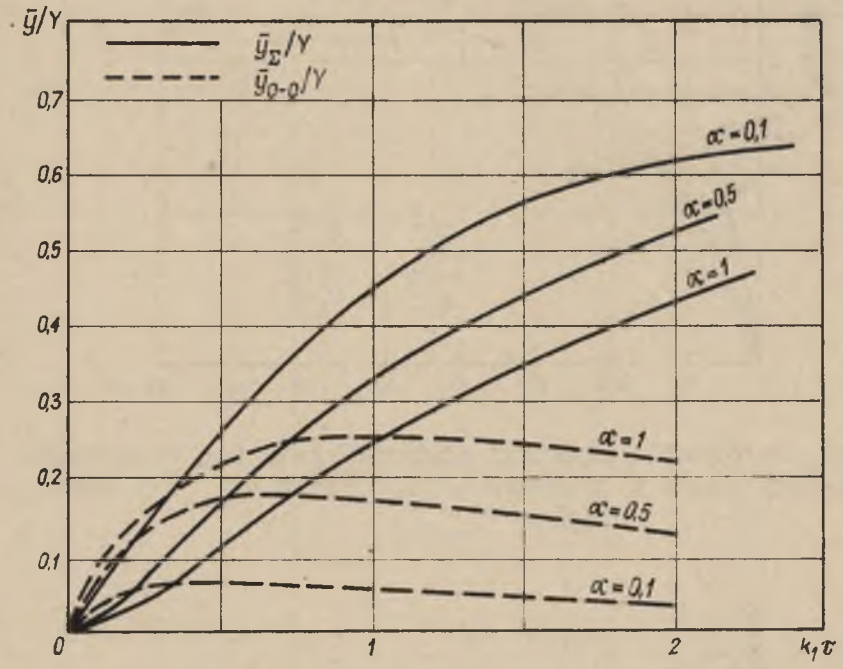
d) Selektywność syntezy wodoronadtlenków w procesie quasi - ciągłym i jej kryterium

Selektywność reakcji określono równaniem XVI jako stosunek stężenia wodoronadtlenków do sumy stężeń wodoronadtlenków i produktów ich rozpadu:
Dla procesu quasi - ciągłego, równanie powyższe przybierze postać:

$$\bar{S} = \frac{\bar{y}_{o-o}}{\bar{y}_{o-o} + \bar{y}_{\Sigma}} \qquad \text{(XXXVI)}$$

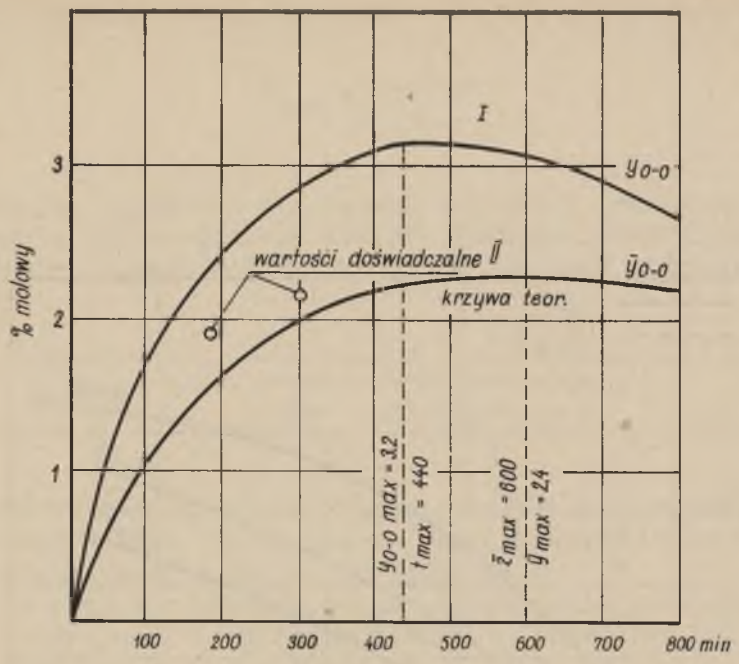
dzieląc licznik i mianownik przez $\bar{y}_{\Sigma}$, otrzymamy:

$$\bar{S} = \frac{m}{m+1} \qquad \text{(XXXVII)}$$

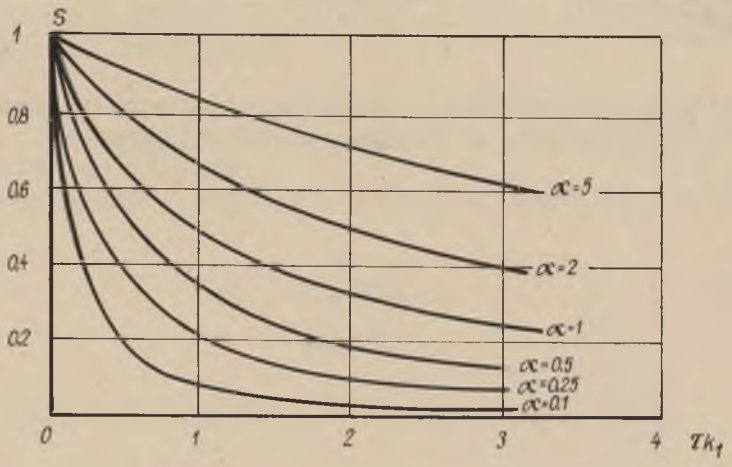


Wykres X. Kinetyka nagromadzenia się nadtlenków i produktów ich rozpadu w procesie quasi-ciągłym

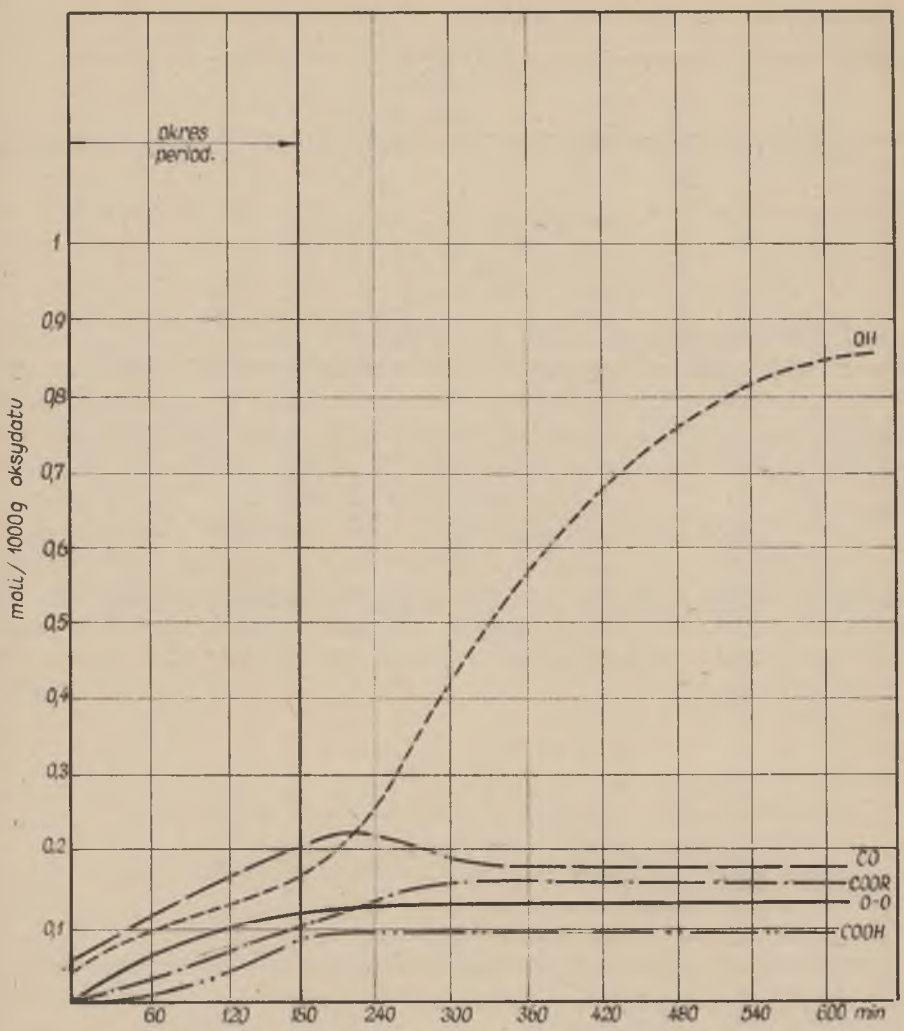
Biblioteka Politechniki Gdańskiej



Wykres XI. Porównanie kinetyki nagromadzania się wodoronadtlenku n-decylowego w procesie periodycznym (y_{o-o}) i quasi ciągłym ($\bar{y}_{o-o}$)

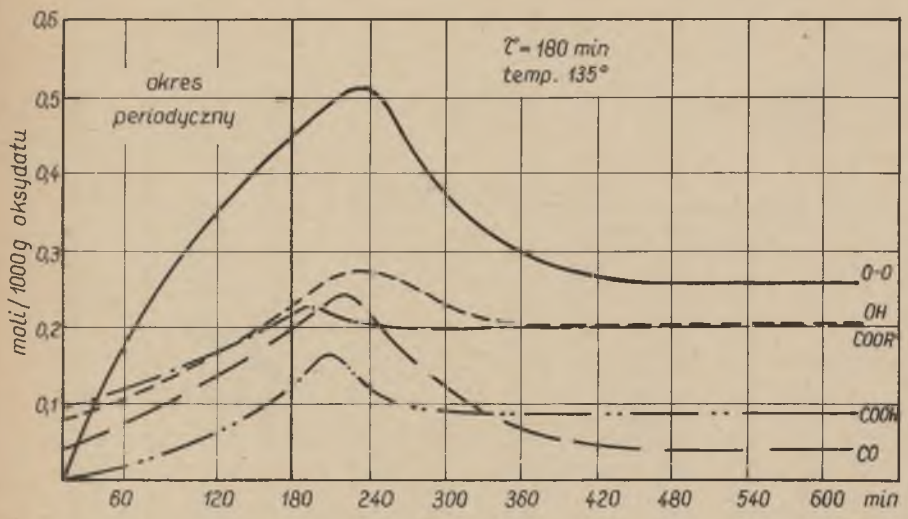


Wykres XII. Wpływ wartości stałej α na selektywność procesu quasi-ciągłego

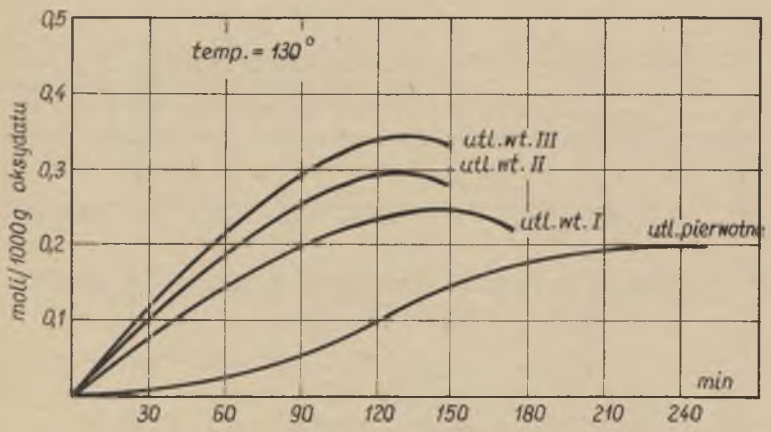


Wykres XIII. Utlenianie wtórne n-dekanu w procesie quasi-ciągłym (temp. 135°C)

Politechnika Śląska Gliwice



Wykres XIV. Wtórne utlenianie dekaliny w procesie quasi - ciągłym



Wykres XV. Wzrost wydajności wodoronadtlenków w kolejnych szarżach wtórnego utleniania rafinowanego oleju napędowego

po podstawieniu wartości "m" wg równania XXXIII znajdujemy:

$$\bar{S} = \frac{1}{1+\tau k_2} \qquad \text{(XXXVIII)}$$

ostatnią formułę można przepisać w nieco innej postaci:

$$\bar{S} = \frac{1}{1 + \tau \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot k_1} \qquad \text{(XXXIX)}$$

Związek pomiędzy selektywnością a średnim czasem przebywania przedstawiono na wykresie XII, przy czym średni czas przebywania wyrażono w postaci bezwymiarowej: $k_1 \tau$
Wykres powyższy pozwala stwierdzić, iż podobnie jak to było w procesie periodycznym, podstawowym kryterium selektywności procesu quasi - ciągłego jest wartość α.

Porównanie wykresów VI i XII oraz analiza tabel pozwalają na wysnucie niezwykle ważnego wniosku, iż selektywność procesu quasi - ciągłego jest mniej więcej równa selektywności procesu periodycznego, pomimo że w procesie periodycznym można uzyskać wyższe maksymalne stężenie wodoronadtlenków.

IV. UTLENIANIE WĘGLOWODORÓW NATURALNYCH

Po zakończeniu doświadczeń nad utlenianiem indywiduów węglowodorowych, przystąpiono do prób syntezy wodoronadtlenków z surowca naturalnego, tj. z odpowiednio przygotowanych frakcji naftowych. Jest to podstawowy surowiec mogący znaleźć zastosowanie w technicznej syntezie sulfokwasów.

Dwie wytypowane frakcje ropy naftowej, a mianowicie handlowy olej napędowy oraz tzw. naftę KB (przeznaczoną dla syntezy kerylobenzenu), poddano wielokrotnej rafinacji kwasem siarkowym, a następnie przemywano je alkaliami i wodą aż do całkowicie obojętnego odczynu. Operacja ta miała na celu usunięcie większości połączeń aromatycznych. Charakterystykę uzyskanych produktów przedstawiono w tab.V.

Utlenianie prowadzono w podobny sposób jak to miało miejsce dla węglowodorów indywidualnych, z tą jedynie różnicą,

że używano większego reaktora (o pojemności 500 ml), a ilość recyrkulowanego oleju wynosiła 60%, tyle bowiem produktu powrotnego otrzymywano po syntezie sulfokwasów i po ekstrakcji alkalicznej (patrz część doświadczalna).

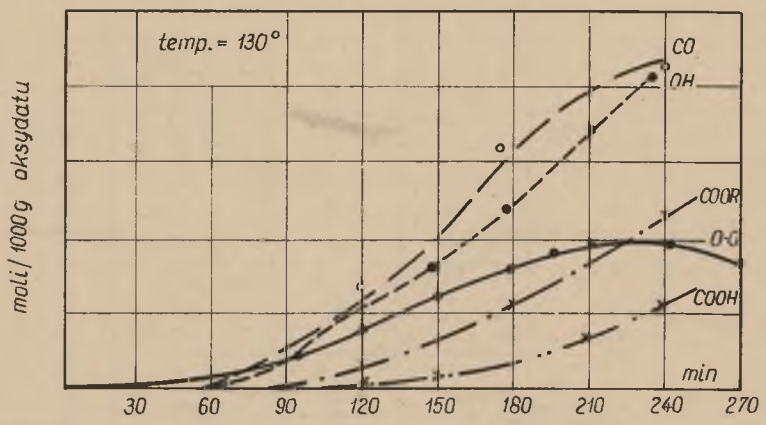
Przy próbach wielokrotnej recyrkulacji produktu stwierdzono, że w kolejnych procesach utleniania wtórnego stopniowo wzrasta zarówno szybkość nagromadzania się wodoronadtlenków jak i ich maksymalna wydajność. Dopiero po czterech lub pięciu kolejnych syntezach następowała stabilizacja wyżej wymienionych własności.
Przebieg powyższego zjawiska przedstawiono graficznie na wykresie XV.

Kinetykę nagromadzania się poszczególnych produktów utleniania można scharakteryzować tymi samymi równaniami, które znaleziono dla węglowodorów indywidualnych.
W tab. VI podano wielkości stałych charakterystycznych, znalezionych dla obu badanych olejów.
Stałe te odnoszą się do procesów utleniania wtórnego, w których nastąpiło już ustabilizowanie maksymalnej wydajności wodoronadtlenków oraz czasu potrzebnego dla jej uzyskania.
Jak widać z danych zawartych w tab. VI oraz na wykresach XVI a i XVI b proces utleniania wyższych frakcji ropy naftowej daje obraz kinetyczny zbliżony do otrzymanego w badaniach nad indywiduami węglowodorowymi.

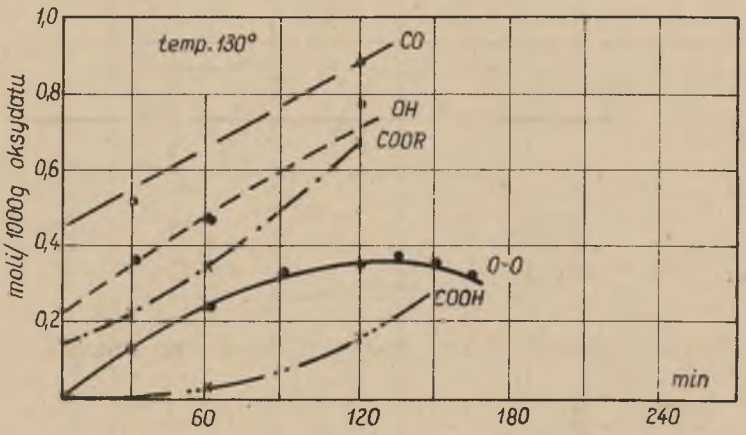
Uzyskana wydajność wodoronadtlenków oraz selektywność reakcji były znacznie wyższe aniżeli w przypadku utleniania węglowodorów n-parafinowych i zbliżały się do wartości charakterystycznych dla dekaliny.
Zjawisko powyższe niewątpliwie należy powiązać z obfitością trzeciorzędowych atomów węgla występujących we frakcjach naftowych. Wniosek stąd, że najlepszym surowcem dla syntezy wodoronadtlenków byłyby nafty charakteryzujące się wysoką zawartością izo-parafinów i naftenów.

Korzystne rezultaty uzyskane w procesie utleniania dekaliny wskazują możliwość zastosowania jeszcze jednego ważnego w naszych warunkach gospodarczych surowca, jakim mogłyby być uwodornione wyższe frakcje smoły koksowniczej. Jak wiadomo frakcje te nie znajdują obecnie pełnowartościowego wykorzystania i są oddawane na rynek jako niskowartościowe produkty masowe pod nazwą olejów płuczkowych, impregnacyjnych itp.

Nie wolno jednakże zapominać o tym, że zmiana składu grupowego węglowodoru wyjściowego z pewnością pociągnie za sobą zmianę wartości technicznej otrzymanych sulfokwasów. Według przyjętych obecnie poglądów (27) obecność łańcuchów



Wykres XVIa. Utlenianie pierwotne rafinowanego oleju napędowego



Wykres XVIb. Wtórne utlenianie rafinowanego oleju napędowego - szarża III

Tab. V

Charakterystyka olejów naturalnych użytych do utleniania

N a z w a	Dest. wg Englera % obj.					Węglowod. aromat. %	Struktur naftenowych %	Węglow. mało rozgałęziony (x)
	pocz.	25	50	75	95			
Rafinowany olej napędowy	244	282	297	318	352	ok. 2 %	30	22
Nafta KB	216	225	232	237	244	poniżej 1,5	32	26

(x) oznaczono jako ekstrakt karbamidowy.

n-parafinowych nadaje preparatom powierzchniowo czynnym wysoką zdolność piorącą, podczas gdy struktury rozgałęzione nadają im zadowalającą zdolność zwilżania i emulgowania przy słabym efekcie piorącym.

Tab. VI

Kinetyczne stałe charakterystyczne olejów naftowych

Nazwa	k_1 10^{-4}	k_2 10^{-3}	α	Y	y_{max}	t_{max}
Rafinowany olej napędowy	63	35	0,18	0,73	0,99	140
Nafta KB	50	31	0,16	0,60	0,072	160

Poza utlenianiem olejów I i II wykonano jeszcze cykl dalszych doświadczeń na innych frakcjach naftowych, nie badając jednak szczegółowo przebiegu kinetycznego. Doświadczenia te miały jedynie na celu określenie własności technicznych uzyskanych kwasów alkilosulfonowych i dlatego zostały zreferowane w odpowiednim rozdziale niniejszej pracy.

V. SYNTEZA KWASÓW ALKILOSULFONOWYCH Z ODPOWIEDNICH WODORONADTLENKÓW

Jak już wspomniano na wstępie stosunkowo nie wiele uwagi poświęcono w pracy niniejszej otrzymywaniu kwasów alkilosulfonowych. Tworzą się one w wyniku reakcji wodoronadtlenków alkilowych z wodnym roztworem kwaśnego siarczynu sodowego.

Technologicznie jest to proces dość prosty i polega na wolnym wprowadzaniu utlenionego oleju o możliwie wysokiej zawartości wodoronadtlenków do stężonego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego. Szczegółowy opis syntezy oraz metodyki wydzielania głównego produktu reakcji podano w części doświadczalnej.

Ponieważ nie znaleziono w literaturze żadnych danych traktujących o mechanizmie omawianego procesu przeto zamieszczono poniżej garść uwag dotyczących ewentualnych stadiów pośrednich tej dość zaskakującej reakcji. Niestety szczupły materiał doświadczalny nie pozwala w chwili obecnej wyjść poza zakres domysłów i przypuszczeń.

Punktem wyjściowym rozważań naszych mogą stać się cztery obserwacje:

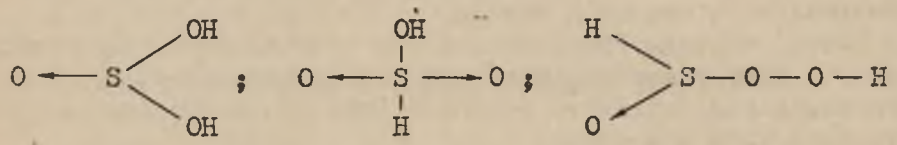
1. Związki powierzchniowo czynne powstające w reakcji wodoronadtlenków z kwaśnym siarczynem sodowym są rzeczywistymi kwasami alkilosulfonowymi, a nie estrami alkilowymi kwasu siarkowego. Wielogodzinne ogrzewanie z kwasem solnym o różnych stężeniach nie spowodowało rozkładu badanych połączeń. Jak wiadomo kwaśne estry alkilowe kwasu siarkowego o ogólnej formule $R-O-SO_3H$ hydrolizują w środowicku kwaśnym bardzo łatwo. Na reakcji powyższej opiera się m.in. rozpowszechniona metoda analityczna (16).

2. Kwasy alkilosulfonowe powstają w postaci wolnej, a nie w postaci soli (patrz część doświadczalna).

3. W toku reakcji wytwarza się stechiometryczna ilość siarczanu sodowego.

4. Rzuca się w oczy analogia pomiędzy omawianą reakcją, a tzw. procesem sulfoksydacji (17, 18).

Dodatkowym źródłem trudności w określeniu omawianego mechanizmu jest brak w pełni sprecyzowanych danych odnośnie budowy cząstki kwasu siarkowego i jego soli.
Poniżej podano wzory strukturalne trzech najbardziej prawdopodobnych jego postaci (19):

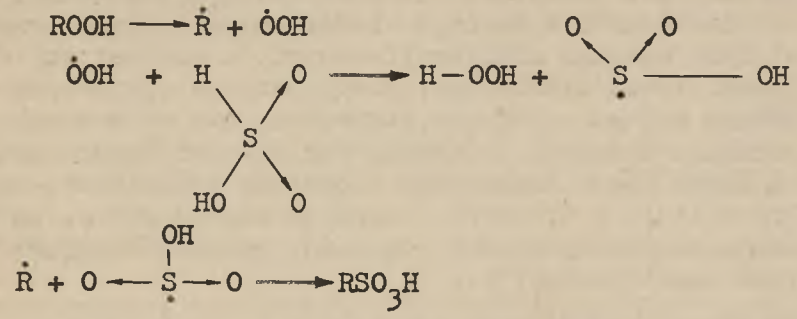


Być może wszystkie wyżej wymienione struktury istnieją obok siebie w równowadze chemicznej.
W roztworach wodnych kwas siarkawy dysocjuje z odszczepieniem jednego tylko jonu wodorowego (20):

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

Najprawdopodobniej pierwszym stadium cyklu przemian jest rozkład wodoronadtlenków. Wydaje się jednak, że trzeba odrzucić pozornie najprostszą koncepcję, dopuszczającą

reakcję wolnego rodnika alkilowego z kwaśnym siarczynem np. według poniższych równań:



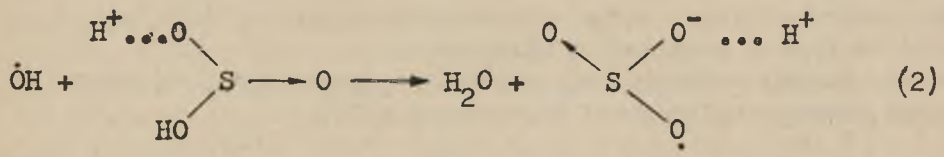
Z danych termodynamicznych i doświadczalnych wynika (5,21), że rozpad wodoronadtlenków wg przytoczonego mechanizmu jest nieporównywalnie mniej prawdopodobny aniżeli rozpad podany w równaniu (1), nie mamy zaś podstaw do przypuszczenia, że obecność roztworu kwaśnego siarczynu sodowego mogłaby wpłynąć na zmianę kierunku omawianej reakcji.

Przyjmijmy tedy, zgodnie z współczesnym poglądem:

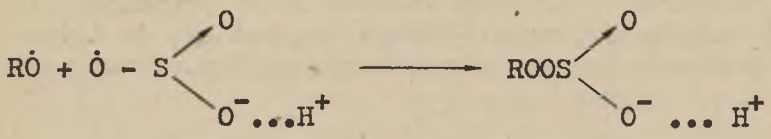
$$ROOH \longrightarrow R\dot{O} + \dot{O}H \qquad (1)$$

Utworzony rodnik hydroksylowy może atakować bądź kwaśny siarczyn sodowy, bądź wolny kwas siarkawy znajdujący się zawsze w równowadze ze swą solą kwaśną.

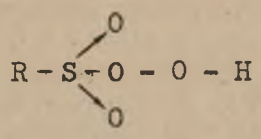
Duże ilości wolnego dwutlenku siarki wydzielające się w toku procesu i mała zawartość kwaśnego siarczynu w produkcie końcowym zdają się świadczyć raczej o tym, że czynnikiem reagującym jest kwas siarkawy:



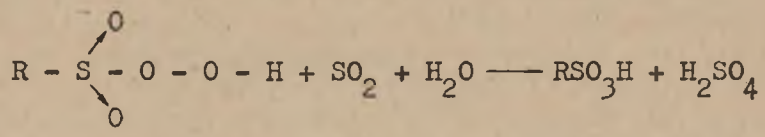
Wolny rodnik bisulfitowy może wiązać się z rodnikiem nadtlenkowym:



Utworzony produkt, który moglibyśmy określić jako kwaśny nadsiarczyn alkilowy nie jest (jak się wydaje) opisany w literaturze chemicznej. Znane jest jednak dobrze jego połączenie izomeryczne, a mianowicie kwas alkilonadsulfonowy:



Co więcej stwierdzono, że w procesie sulfoksydacji (17, 18) powstaje on zawsze jako pierwotny produkt reakcji, który w środowisku wodnym ulega szybko redukcji pod wpływem dwutlenku siarki:



Gdybyśmy więc założyli przegrupowania hipotetycznego nadestru kwasu siarkowego do kwasu alkilonadsulfonowego, to wyjaśnilibyśmy w ten sposób zarówno mechanizm powstawania kwasów alkilosulfonowych jak i stechiometrycznych ilości siarczanu sodowego. Dalszy przebieg reakcji wyglądałby zatem następująco:

$$ROOSO_2H \longrightarrow RSO_3OH \qquad (4)$$

$$RSO_3OH + NaHSO_3 \longrightarrow RSO_3H + NaHSO_4 \qquad (5)$$

$$NaHSO_4 + NaHSO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_3 \qquad (6)$$

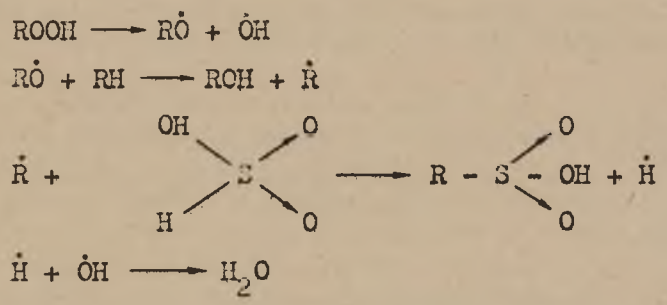
$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2O + SO_2$$

Ostatnie równanie wyjaśniałoby obfite wydzielanie się dwutlenku siarki w czasie reakcji.

Zważmy w końcu, że założona przez nas izomeryzacja przedstawiona równaniem (4) nie wydaje się procesem zbyt skomplikowanym: pod wpływem wprowadzenia kwaśnego rodnika bisulfitowego do cząsteczki nastąpiłoby obluzowanie więzi pomiędzy węglem a tlenem, co z kolei umożliwiłoby przegrupowanie układu siarczynowego w sulfonowy. To ostatnie stadium jest w chemii dobrze znane - podobne zjawisko zachodzi np. w reakcji

Streckera, w której chlorowcoalkany pod wpływem siarczynu sodowego przechodzą w odpowiednie kwasy alkilosulfonowe. Ostatnim stadium przemiany byłaby wreszcie migracja jonu wodorowego do tlenu o najsilniej zaznaczonym charakterze kwaśnym.

Fakt, że reakcję przeprowadzano zawsze przy użyciu roztworu wodoronadtlenków w węglowodorze zasugerował nam koncepcję jeszcze jednego mechanizmu. Istota jego polegałaby na wtórnym indukowaniu rodników alkilowych przez rodnik nadtlenowy, co można by przedstawić następującymi równaniami chemicznymi:



Celem sprawdzenia wyżej przytoczonej koncepcji wykonano doświadczenie polegające na wkraplaniu roztworu wodoronadtlenku izobutylowego w n-tetradekanie do wodnego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego. Gdyby w produktach reakcji udało się wykryć kwas tetradecylosulfonowy, to zaproponowany mechanizm można by było uznać za słuszny.

Próba wyodrębnienia wyżej wymienionego związku z mieszaniny reakcyjnej dała we wspomnianym doświadczeniu rezultat negatywny. Przeciwko ostatniemu mechanizmowi reakcji świadczy jeden jeszcze argument: brak tu mianowicie wyjaśnienia skąd powstaje stechiometryczna ilość jonów siarczanowych.

Podsumowując powyższe krótkie rozważenia dotyczące ewentualnego przebiegu reakcji stwierdzić możemy, że najbardziej prawdopodobny wydaje się cykl równań oznaczonych kolejnymi numerami od (1) do (6).

VI. UBOCZNE PRODUKTY SYNTEZY WODORONADTLENKÓW I MOŻLIWOŚCI ICH WYKORZYSTANIA

a) Uwagi wstępne

W rozdziałach poprzednich wykazano, że wodoronadtlenki stanowią jedynie nieznaczny procent wszystkich produktów utlenienia węglowodorów alifatycznych, Pozostałe związki tlenowe to alkohole, połączenia karbonylowe, estry i kwasy. Należyte wykorzystanie tych produktów ubocznych jest podstawowym warunkiem zapewnienia omawianemu procesowi celowości technologicznej.

Wyodrębnienie produktów utleniania z oleju powrotnego po syntezie kwasów alkilosulfonowych nie nastręcza specjalnych trudności. Kwasy łatwo usunąć można na drodze ekstrakcji roztworem wodorotlenku sodowego. Stwierdzono, że w czasie tego procesu (nawet wówczas gdy prowadzi się go w niskiej temperaturze) ulega hydrolizie poważna część estrów, co wskazuje, że mamy tu do czynienia z pochodnymi alkoholi drugorzędowych. Ekstrakcja alkaliczna w temperaturze podwyższonej pozwala na rozłożenie większości połączeń estrowych. Obojętne produkty utlenienia wyodrębnić można na drodze ekstrakcji 80%-owym metanolem (22). Ekstrakt zawiera głównie połączenia hydroksylowe i karbonylowe, które nie przedstawiają istotnej wartości jako produkt dla syntezy detergentów, stwierdzono bowiem, że alkohole drugorzędowe (23) czy to utworzone bezpośrednio w toku utleniania (24), czy też otrzymane przez redukcję ketonów (25) ulegają siarczanowaniu jedynie z wydajnością rzędu 50 - 60%, zaś własności techniczne soli sodowych utworzonych wodorosiarczanów są przeciętne.

Z wyżej wymienionych względów w pracy niniejszej nie podjęto prób wyodrębniania obojętnych produktów utlenienia tym bardziej, że w operacje ekstrakcji typu ciecz - ciecz należą do bardzo niepożądanych w skali przemysłowej, szczególnie w tych wypadkach gdy jedna z cieczy wykazuje silne własności emulgujące.

Najbardziej celowa tedy wydaje się metodyka, polegająca na pozostawianiu obojętnych połączeń tlenowych w zawracanym do utleniania surowcu. W końcowym efekcie wszystkie one zostaną utlenione do dających się łatwo wyodrębnić kwasów karbonowych. Gdyby więc udało się znaleźć pełnowartościowy sposób wykorzystania tych ostatnich, to problem zagospodarowania ubocznych produktów syntezy można by uznać za rozwiązany. Temu więc zagadnieniu poświęcono główny wysiłek badawczy w niniejszej części pracy.

b) Uszlachetnianie kwasów karbonowych

Do badań wytypowano kwasy karbonowe uzyskane w toku doświadczeń nad utlenianiem rafinowanego oleju napędowego, charakterystykę którego podano w tab.V. Połączono kwasy karbonowe pochodzące z ekstrakcji alkalicznej oleju powrotnego z kwasami karbonowymi otrzymanymi przez ekstakcję kwaśnej emulsji kwasów sulfonowych (patrz część doświadczalna - rozdzielanie produktów utleniania). Produkt ten poddano destylacji, odbierając trzy frakcje; a mianowicie:

1) przedgon, zawierający kwasy niskomolekularne, nie nadające się do syntezy związków powierzchniowo - czynnych,
2) tzw. frakcję mydlarską I, zawierającą kwasy karbonowe o dziesięciu do czternastu atomach węgla w cząsteczce,
3) tzw. frakcję mydlarską II, zawierającą kwasy karbonowe o czternastu do siedemnastu atomach węgla w cząsteczce.

Charakterystykę wyżej wymienionych frakcji podano w tab.VII.

Zarówno frakcja mydlarska I jak i II posiadały przykry, dość intensywny zapach, który nie ustępował również po neutralizacji. Przy bezpośrednim kontakcie z roztworem otrzymanych mydeł zapach ten przez czas pewien pozostawał na rękach i przez czas dłuższy na tkaninie bawełnianej.

Tab. VII

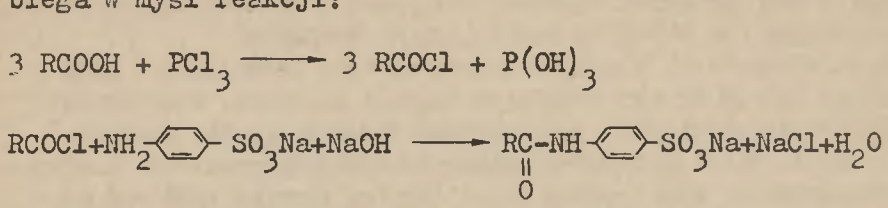
Destylacja kwasów karbonowych, otrzymanych w procesie utleniania oleju napędowego

Określenie frakcji	Granice wrzenia	Liczba kwasowa	% wagowy całości
Przedgon	do 110°/20	447	33
Frakcja mydlarska I	od 110°/20 do 180°/20	283	32
Frakcja mydlarska II	od 180°/20 do 220°/20	234	13
Pozostałość podestylacyjna	-	ok. 80	18

Powyższa własność wyklucza użycie produktu, jako środka dla prania i mycia.

Podjęto tedy badania nad uszlachetnianiem syntetycznych kwasów karbonowych na drodze możliwie prostych reakcji, przy użyciu tanich i technicznie dostępnych półproduktów. Opra-

cowano dwie technologie: pierwsza z nich polegała na kondensacji chlorków kwasowych z kwasem sulfanilowym. Proces przebiega w myśl reakcji:



W cyklu przeprowadzonych doświadczeń, stwierdzono, że podstawowym warunkiem ilościowego przebiegania kondensacji Schotten-Baumanna jest utrzymywanie w środowisku reakcji odczynu słabo alkalicznego. Zarówno odczyn silnie alkaliczny, jak i odczyn kwaśny natychmiast powodują zmianę reakcji w kierunku hydrolizy chlorków kwasowych do mydeł. Stwierdzono dalej, że warunkiem otrzymania pełnowartościowego produktu kondensacji jest nieprzekroczenie 5%-owej zawartości mydeł w stosunku do preparatu podstawowego. Przy przekroczeniu tej wartości zdolność pienienia produktu gwałtownie spada, a równocześnie pojawia się charakterystyczny zapach.

Najistotniejsze było jednakże stwierdzenie, że produkt prawidłowo zsyntetyzowany posiadał zadawalające własności powierzchniowo-czynne i wykazywał miły, estrowy zapach.

Niestety nie udało się wydzielić związku nadającego preparatowi wyżej wymieniony miły zapach - można jedynie przypuszczać, że jest to zapach estrów kwasu fosforowego utworzonych w reakcji trójchlorku fosforu z grupami hydroksylowymi hydroksykwasów.

Szczegółowy opis syntezy podano w części doświadczalnej niniejszej pracy.

Warto zaznaczyć, że Zakłady Przemysłu Azotowego - Kędzierzyn produkują w chwili obecnej, nie znajdującą zbytu frakcję kwasów tłuszczowych dość zbliżoną pod względem składu chemicznego do frakcji mydlarskiej I. W wyniku kondensacji tej frakcji z kwasem sulfanilowym otrzymano wartościowy detergent, techniczna produkcja którego zostanie przypuszczalnie podjęta w najbliższym czasie.

Drugi kierunek badań objął otrzymywanie związków, pochodnych produktu znanego w handlu pod nazwą "Lamepon". Produkt ten otrzymuje się w reakcji kondensacji chlorku kwasu olejowego z aminokwasami, uzyskanymi przez ciśnieniową hydrolizę odpadków skórzanych prowadzoną wobec wapniowego (26).

W doświadczeniach polegających na kondensacji chlorków kwasów syntetycznych z hydrolizatem skór chromowych pochodzącym z dwu wytwórni (jednej krajowej i jednej zagranicznej) nie otrzymano w pełni zadowalających wyników.

Opracowano tedy bezciśnieniową metodę hydrolizy leju kostnego lub skórnego stężonym ługiem sodowym. Hydrolizat kondensowano następnie z chlorkami kwasów syntetycznych. Nie podjęto prób nad określeniem stopnia degradacji białka keratynowego w toku hydrolizy - bardzo wysoka wiskoza uzyskanych kondensatów zdaje się jednak wskazywać iż pokaźna część wiązań peptydowych została zachowana. Sama zresztą metodyka oceny stopnia degradacji białka pozwala jedynie uzyskiwać wyniki porównawcze, a nie bezwzględne.

Proces można przedstawić następującymi równaniami chemicznymi:

$$\text{Klej kostny} \xrightarrow{NaOH} R_1 - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}} - CONH-\overset{\overset{X}{|}}{CH}-COONa$$

$$R_1 - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}} - CONH-\overset{\overset{X}{|}}{CH}-COONa + RCOCl \xrightarrow{NaOH} R_1 - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{NH}{|}}{C}} - CONH-\overset{\overset{X}{|}}{CH}-COONa + NaCl$$

$$R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} -$$

gdzie X oznacza rodnik alkilowy lub kolejny element białkowy.

Reakcja kondensacji jest w tym wypadku znacznie mniej czuła aniżeli to miało miejsce z kwasem sulfanilowym. Warunkiem pomyślnego przeprowadzenia procesu jest jedynie utrzymywanie alkalicznego środowiska przez cały czas trwania procesu. Główną trudnością alkalicznej hydrolizy bezciśnieniowej surowca polipeptydowego jest należyty dobór ilości alkaliów. Zawartość wolnego wodoronadtlenku sodowego po zakończeniu hydrolizy musi odpowiadać równoważnikowej zawartości wolnych grup aminowych w hydrolizacie. Niedobór alkaliów powoduje pozostawienie nieprzereagowanego surowca białkowego w produkcie kondensacji, surowiec ten posiada przykry zapach i jest podatny na procesy pleśnienia. Nadmiar alkaliów sprawia, że produkt końcowy zawiera odpowiednią ilość wolnych mydeł co natychmiast odzwierciadla się w pojawianiu się przykrego zapachu oraz w zmętnieniu próbki. Odpowiednią ilość alkaliów znaleźć można jedynie na drodze żmudnych prób doświadczalnych. Szczegółową metodykę syntezy podano w części doświad-

czalnej niniejszej pracy. Własności techniczne produktu opisano w rozdziale poświęconym temu problemowi.

VII. ZWIĄZKI POMIĘDZY BUDOWĄ CHEMICZNĄ, A NIEKTÓRYMI FIZYKOCHEMICZNYMI I UŻYTKOWYMI WŁASNOŚCIAMI SOLI KWASÓW ALKILOSULFONOWYCH ORAZ PRODUKTÓW USZLACHETNIENIA KWASÓW KARBONOWYCH

Uwagi wstępne

Ostatecznym kryterium celowości syntezy kwasów alkilosulfonowych jest ich przydatność techniczna, jako substancji powierzchniowo czynnych. Należy jednakże pamiętać, że na podstawie samej tylko wartości napięcia powierzchniowego roztworów nie można sądzić o przydatności technicznej danego preparatu. Na ogół roztwory wodne wszystkich związków powierzchniowo aktywnych, zawierających w grupie hydrofobowej powyżej dwunastu atomów węgla wykazują podobne wartości napięcia powierzchniowego rzędu 35 - 28 dyn/cm. Również zdolność pienienia, którą przez długie lata uważano za proporcjonalną do zdolności piorącej, w świetle badań ostatniego dwudziestolecia przestała być kryterium jakości preparatu powierzchniowo czynnego.

Nie ma w chwili obecnej żadnej teorii pozwalającej w sposób pewny i ilościowy przewidywać związki pomiędzy budową nowo syntetycznego preparatu a jego własnościami technicznymi.

Na podstawie istniejącego bogatego materiału doświadczalnego można snuć jedynie dość ogólnikowe przewidywania. Wiadomo również, że podstawowe własności związków powierzchniowo czynnych są funkcją ciężaru molowego, długości i stopnia rozkrzewienia łańcucha hydrofobowego (27, 28, 29, 30) i wreszcie położenia grupy hydrofilowej (31).

Odnośnie tego ostatniego parametru nie mieliśmy żadnych konkretnych danych, poglądy bowiem dotyczące miejsca przyłączenia tlenu w procesie tworzenia się nadtlenków są nadzwyczaj zróżnicowane. Jeden z nich (najmniej chyba prawdopodobny!) głosi (32), że najwyższe powinowactwo do tlenu w szeregu n-parafinów wykazują skrajne grupy metylowe. Inny pogląd mówi, że tlen rozkłada się statystycznie przy wszyst-

kich grupach metylenowych molekuły n-parafin (33); najnowszy wreszcie wskazuje, że najbardziej aktywny w węglowodorach prostołańcuchowych jest drugi atom węgla (34). Nie wykluczone, że oba ostatnie poglądy mogą być słuszne w zależności od warunków prowadzenia procesu i stopnia utlenienia substratu (35). Wiadomo również, że trzeciorzędnowe atomy węgla są bardziej reaktywne niż drugorzędowe.

Tak więc w ostatecznym rozrachunku ocenę przydatności omawianych produktów można było podjąć jedynie na drodze czysto empirycznej, syntetyzując sulfokwasy z rozlicznych surowców i następnie określając ich własności przy pomocy odpowiednich testów porównawczych.

Do badań przeznaczono sulfokwasy otrzymane z szeregu surowców węglowodorowych, których charakterystykę podano w tab.VIII.

Napięcie powierzchniowe

Jak już wspomniano wyżej, własność powyższa nie jest miarą przydatności technicznej preparatu powierzchniowo czynnego. Oznaczono ją jednak, jako najbardziej charakterystyczną cechę grupy badanych związków.

Pomiar napięcia wykonano metodą stalagmometryczną przy użyciu wody destylowanej w temperaturze 20°.
Wyniki przedstawiono w tab.IX.
Jak widać wszystkie badane sulfoniany wykazują podobną zdolność zmniejszania napięcia powierzchniowego wody.

Zdolność pienienia

Zdolność pienienia roztworu wodnego substancji powierzchniowo czynnej nie jest (wbrew poglądom szerokich rzesz spożywców) miarą zdolności mycia i prania. Niemniej posiada ona określone znaczenie techniczne, decydując o możliwości stosowania danego preparatu w różnych gałęziach życia gospodarczego, jak np. we flotacji, odpylaniu, w walce z pożarami itp.

Wyniki uzyskane w badaniach zdolności pienienia soli kwasów alkilosulfonowych przedstawiono na wykresie XVII.

Jak widać, w porównaniu z mydłem i dodecylobenzenosulfonianem sodowym, zdolność pienienia badanych związków jest dość słaba i w określonych granicach niezależna od ciężaru

Tab.VIII

Charakterystyka olejów naftowych, z których syntetyzowano alkilosulfoniany sodowe

Nazwa	Dest. wg Englera					Aromatów %	Struktur. cykliczn. %	Węglowodor. mało rozgałęzionych % (x)
	p.	25%	50%	75%	90%			
olej I	216	220	229	236	240	<2	32	26
olej II	237	243	250	256	266	<2	34	27
olej III	260	257	279	290	305	<2	34	24
olej IV	301	309	319	330	348	<2	30	27
olej V	244	282	297	318	343	<2	30	22

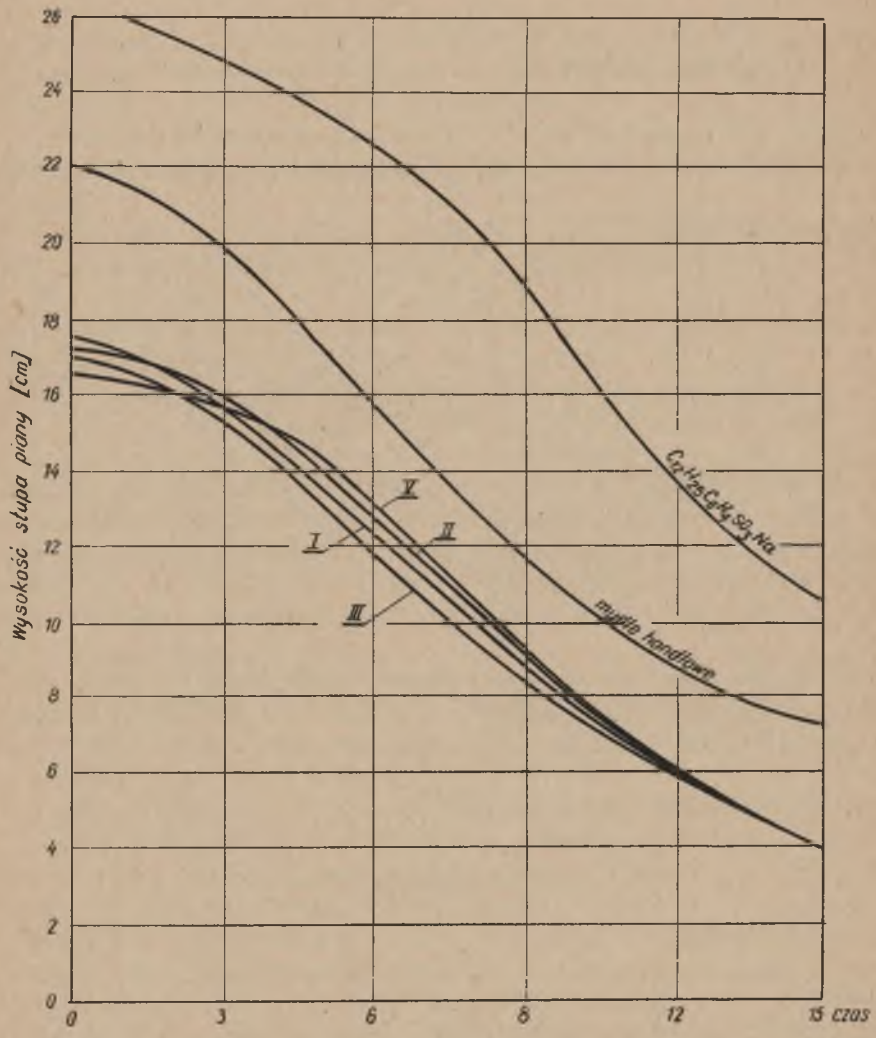
(x) oznaczono jako ekstrakt karbamidowy.

Tab. IX

Niektóre fizykochemiczne własności otrzymanych związków powierzchniowo czynnych

Nazwa	Napięcie powierzchn. 0% roztw. (dyn/cm) (x)	Zdolność zwilżania (xx)			
		bawełny (sek) 0,25% roztw.	Pyłu węglowego 0,1% roztw.		
			a	b	c
Kwasy alkilosulf. z oleju I (sól sodowa)	31,1	7	10,0	30,5	14,0
Kwasy alkilosulf. z oleju II (sól sodowa)	30,2	8,5	39,5	59,0	28
Kwasy alkilosulf. z oleju III (sól sodowa)	30,4	7	57,0	170,0	66
Kwasy alkilosulf. z oleju IV (sól sodowa)	-	-	96	235	72
Kwasy alkilosulf. z oleju V (sól sodowa)	32,9	18	25	103	40,5
Prod.kond.fr.mydl. I z kwasem sulfanil.	32,0	słaba			
Prod.kond.fr.mydl.II z kwasem sulfanil.	33,0	słaba			
Prod.kond.fr.mydl.I z hydrolizatem białk.	-	- słaba			
Mydło olejowe		minimalna			
Dodecylobenzenosulfanian Na	32,0				

a - węgiel α 25 z kop. "Barbara" b - węgiel α 85 z kop. "Marcel" c - węgiel α 25 z kop. "Marcel"
(x) - w wodzie destylowanej (xx) - w wodzie twardej (12°N).



Wykres XVII. Zdolność pienienia kwasów alkilosulfonowych

BIBLIOTEKA

molowego. Pomiary wykonano przy pomocy uproszczonej aparatury Ross - Milesa (36).

Zdolność zwilżania

Równomierne zwilżanie tkaniny ma zasadnicze znaczenie w przemyśle tekstylnym zarówno w procesach chemicznego uszlachetniania włókien jak i w barwieniu.

W tab.IX przedstawiono zdolność zwilżania sulfonianów w porównaniu w najpospolitszymi substancjami powierzchniowo czynnymi.

Miarą wyżej wymienionej własności był czas potrzebny dla zatopienia motka bawełniannego w 0,25 %-owym roztworze substancji aktywnej.

Jak widać alkilosulfoniany należą do substancji bardzo aktywnie zwilżających włókno celulozowe.

Inną ważną dziedziną stosowania środków zwilżających może stać się górnictwo. Obecnie w wielu krajach prowadzi się intensywne badania nad znalezieniem możliwie tanich i skutecznych zwilżaczy pyłu węglowego. Drobny pył węglowy powstający w dużych ilościach w toku eksploatacji złóż, atakuje drogi oddechowe górników i wytwarza realne niebezpieczeństwo eksplozji. Zwilżaniu ulega on niezwykle trudno, unosząc się w powietrzu, niezależnie od tego czy złoże zostało nawilżone wodą czy też nie.

Wg testu opracowanego przez komisję resortu górnictwa i chemii zadawalające własności zwilżające wykazuje preparat, który w stężeniu 0,1% powoduje zatonięcie 200 mg standardowej próbki pyłu węglowego w ciągu 50 sek.

Zdolność zwilżania pyłu węglowego przez sole sodowe kwasów alkilosulfonowych przedstawiono w tab.IX. Jest ona doskonała i przewyższa wiele importowanych preparatów, w tym również niejonotwórcze kondensaty z tlenkiem etylenu.

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność zwilżania wyraźnie rośnie ze spadkiem ciężaru molowego. Ponieważ w szeregu pięciu badanych próbek nie stwierdzono maksimum, należy przypuszczać, że istnieje możliwość dalszej poprawy jakości omawianych preparatów.

Nie badano zdolności zwilżającej produktów kondensacji chlorków kwasów karbonowych z kwasem sulfanilowym, a to ze względu na ich ograniczoną odporność na działanie wody twardej. Praktyczne zastosowanie w górnictwie znaleźć mogą jedynie preparaty nie ulegające wytrąceniu w wodzie o twardości ok.25°N.

Zdolność piorąca

Mechanizm procesu prania jest niezwykle złożony - ostateczny jego efekt jest funkcją całego czeregu czynników fizykochemicznych jak np. napięcia powierzchniowego, potencjału elektrokinetycznego, zdolności zwilżania, emulgowania itp. Równocześnie jest to technicznie najważniejsza funkcja związków powierzchniowo czynnych.

Zdolność piorącą syntetyzowanych kwasów alkilosulfonowych oraz produktów uszlachetnienia kwasów karbonowych przedstawiono na wykresie XVII. Jak widać otrzymane sulfokwasy posiadają całkowicie zadowalające własności.

W szeregu badanych preparatów obserwuje się stały wzrost zdolności piorącej wraz ze wzrostem ciężaru molowego, bez wystąpienia maksimum. Przy równoczesnej doskonałej rozpuszczalności i odporności na wodę twardą, wskazuje to, że nie znaleziono jeszcze optymalnego surowca i że istnieje realna możliwość dalszego podniesienia zdolności piorącej.

Stwierdzono również, że alkilosulfoniany sodowe pochodzące z wodoronadtlenków, wyraźnie przewyższają alkilosulfoniany otrzymane laboratoryjnie na drodze sulfochlorowania nafty i następnego zmydlenia sulfochlorków.

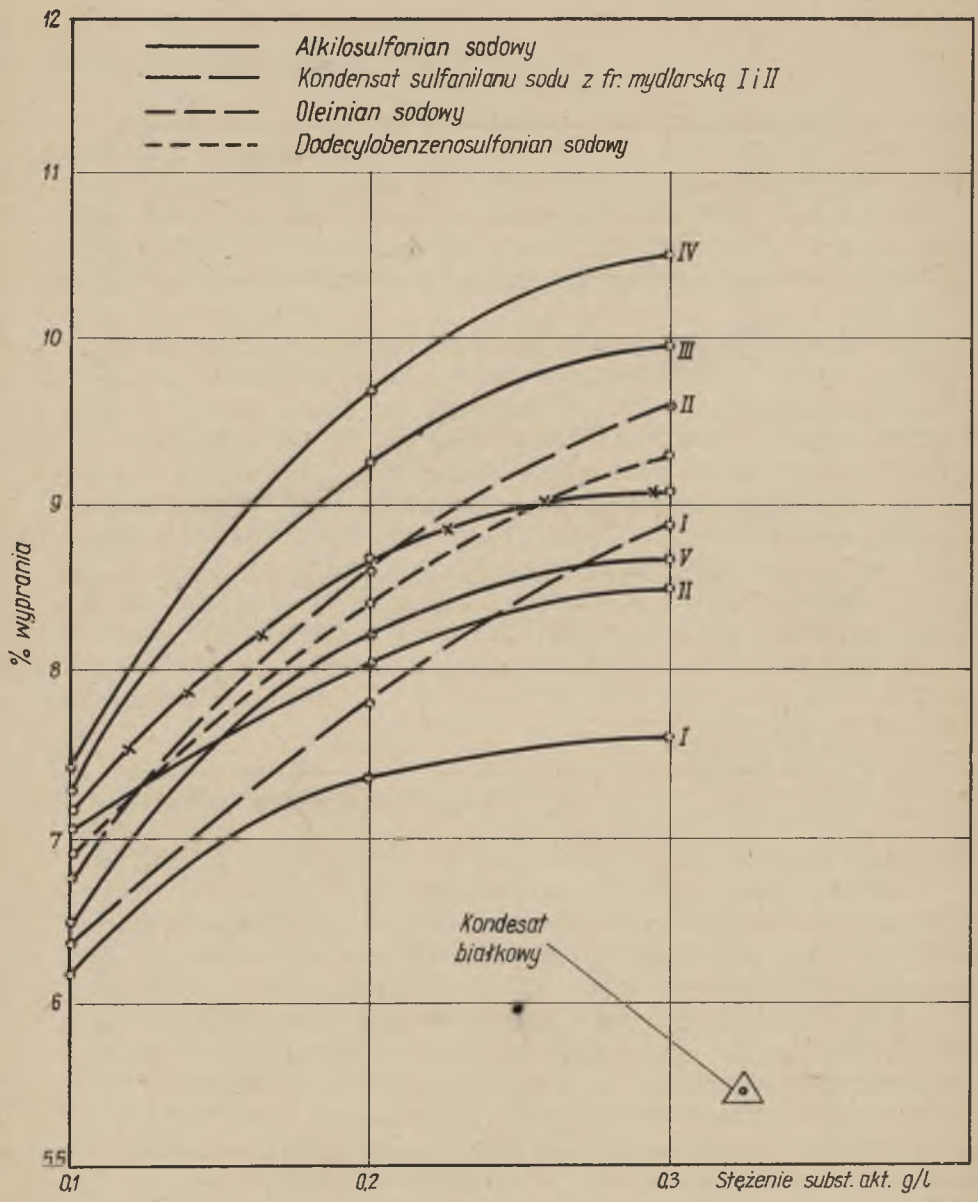
Fakt ten można uzasadnić raczej całkowitą nieobecnością związków polisulfonowych w produktach pochodzących z wodoronadtlenków, aniżeli różnicami w budowie chemicznej obu preparatów.

Jak wiadomo produkty sulfochlorowania mogą zawierać mniejsze lub większe ilości dwusulfokwasów, wpływających ujemnie na zdolność piorącą.

Również produkty kondensacji chlorków kwasów karbonowych z kwasem sulfanilowym wykazały całkowicie zadawalającą zdolność piorącą. Znacznie mniej aktywny okazał się natomiast produkt kondensacji chlorków kwasów karbonowych z substancją polipeptydową. Ten ostatni preparat posiada jednak szereg innych zalet, wśród których najważniejsza polega na bardzo łagodnym oddziaływaniu na naskórek. Stwierdzono również jego synergetyczny wpływ na zdolność piorącą innych związków powierzchniowo czynnych.

Jest jednakże wątpliwe, czy można uznać za technicznie celowe otrzymywanie preparatów o charakterze kosmetycznym (a kondensat polipeptydowy niewątpliwie należy do nich) z tak niezdefiniowanej substancji jaką jest badana frakcja mydlarska.

Należy stwierdzić również, że zastąpienie opisanej frakcji mydlarskiej kwasem olejowym ogromnie podniosło jakość produktu.



Wykres XVIII. Zdolność pioząca badanych preparatów

VIII. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

a) Utlenianie węglowodorów

Aparaturę, w której prowadzono proces periodyczny przedstawiono na rys.II.

Reaktor umieszczono w termostacie olejowym. Próbki pobierano przez szybkie wyjęcie termometru z reaktora i założenie pipety szlifowej, przy pomocy której pobierano określoną ilość mieszaniny reakcyjnej. Chłodnicę zwrotną chłodzono wodą wodociągową.

Na rys.III przedstawiono aparaturę przystosowaną do pracy ciągłej. Substrat dozowano na dno reaktora z kalibrowanej biurety z określoną prędkością. Produkt reakcji wpływał przez górny przelew do chłodzonej probówki. Reaktor podobnie jak i w przypadku poprzednim był zanurzony w termostacie z olejem parafinowym. Zarówno w procesie periodycznym jak i ciągłym stwierdzono "przeskok" niżej molekularnych produktów reakcji (w pierwszym rzędzie niskodrobinowych kwasów) poprzez chłodnicę zwrotną; niestety w związku ze stale zmieniającą się ilością substancji utlenianej w reaktorze (wskutek częstego pobierania próbek) strat tych nie udało się zbilansować.

b) Synteza sulfokwasów

W olbie trójszyjnej o pojemności 1 l. zaopatrzonej w skuteczne mieszadło, termometr oraz wkraplacz, umieszczano 400 g 20%-ego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, po czym przy intensywnym chłodzeniu zewnętrznym wodą z lodem, wkraplano 250 g utlenionej frakcji naftowej o możliwie wysokiej zawartości nadtlenków. Wkraplanie prowadzono dość wolno, tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 20°C, zachodząca reakcja jest bowiem silnie egzotermiczna. Po wprowadzeniu całego oleju podnoszono temperaturę do 40°C kontynuując mieszanie przez dalsze 90 minut. Następnie zawartość kolby znów ochładzano i przenoszono do rozdzielacza gdzie następowało rozdzielenie na 3 warstwy: górną - olejową środkową - zawierającą wolne kwasy alkilosulfonowe i dolną - stanowiącą roztwór soli nieograniczonych (siarczynu i siarczanu sodowego).

W poszczególnych wypadkach, szczególnie wówczas, gdy stężenie wodoronadtlenków było nieznaczne lub gdy pracowano z surowcem niżej molekularnym wysolenie sulfokwasów nie następowało. Można je było jednakże spowodować przez dodatek elektrolitu - np. stałego chlorku sodowego. Niestety próbki sulfokwasów, wysolone w wyżej opisany sposób, nie mogły być stosowane do pomiarów fizykochemicznych, zawierały one bowiem pewną ilość chlorku sodowego, usunięcie którego (w odróżnieniu od siarczanu i siarczynu sodowego) jest ogromnie kłopotliwe.

Warstwę górną przemywano kilkakrotnie 5%-owym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą,po czym mieszano ją ze świeżym węglowodorem i zawracano do utleniania.

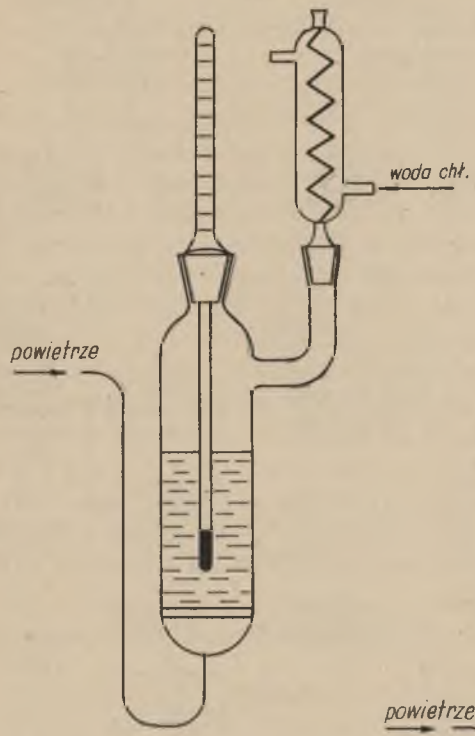
Warstwę środkową wkraplano wolno przy chłodzeniu do roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu ok. 10%, aż do uzyskania odczynu obojętnego. Po pewnym czasie na powierzchni neutralnego roztworu sulfokwasów wydzielała się jeszcze nieznaczna ilość obojętnego oleju, którą również zawracano do utleniania. Wydzielony olej był nieznacznie wzbogacony w związki tlenowe. Warstwa dolna zawierała przede wszystkim sole nieorganiczne. Zawartość sulfokwasów nie przekraczała 3 - 5% całej ich ilości.

Neutralny roztwór sulfokwasów zawierał również pewną ilość mydeł, zemulgowanego oleju oraz soli nieorganicznych. Sposób wydzielania czystych sulfokwasów przedstawiono na schemacie I; przedstawiono tu również metodykę wydzielania kwasów karbonowych z ekstraktów alkalicznych po myciu oleju powrotnego oraz metodykę wydzielania sulfokwasów z roztworu soli nieorganicznych (warstwy dolnej).

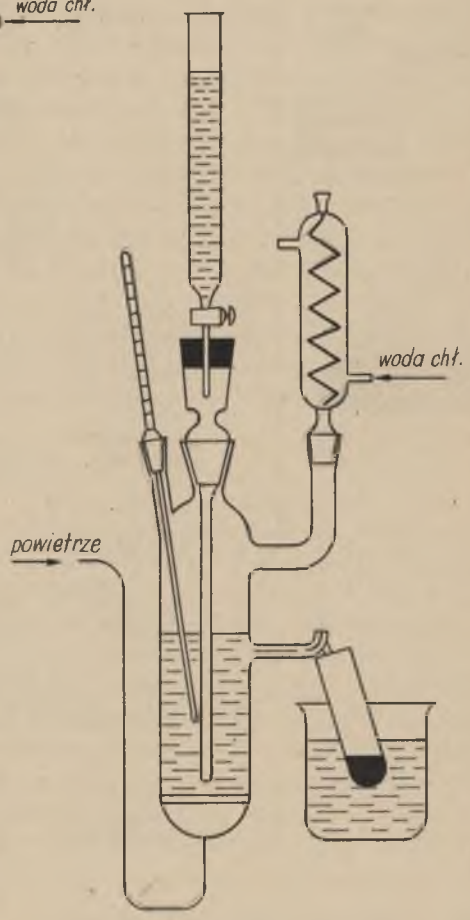
c) Synteza chlorków kwasowych i ich kondensacja z aminokwasami

Przygotowanie chlorku kwasowego

W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło KPG, szlifowy wkraplacz oraz chłodnicę zwrotną, zabezpieczoną rurką chlorowapniową, umieszczono ok. 50 g kwasów karbonowych po czym wolno wkraplano trójchlorek fosforu w ilości przekraczającej stechiometryczną o około 50%. Po wkropleniu podnoszono temperaturę do 60°, kontynuując mieszanie przez jedną godzinę. Następnie mieszaninę reakcyjną przenoszono do szczelnie zamykanego rozdzielacza, pozostawiając ją w spokoju przez kilka dni. W tym okresie wydzielała się warstwa

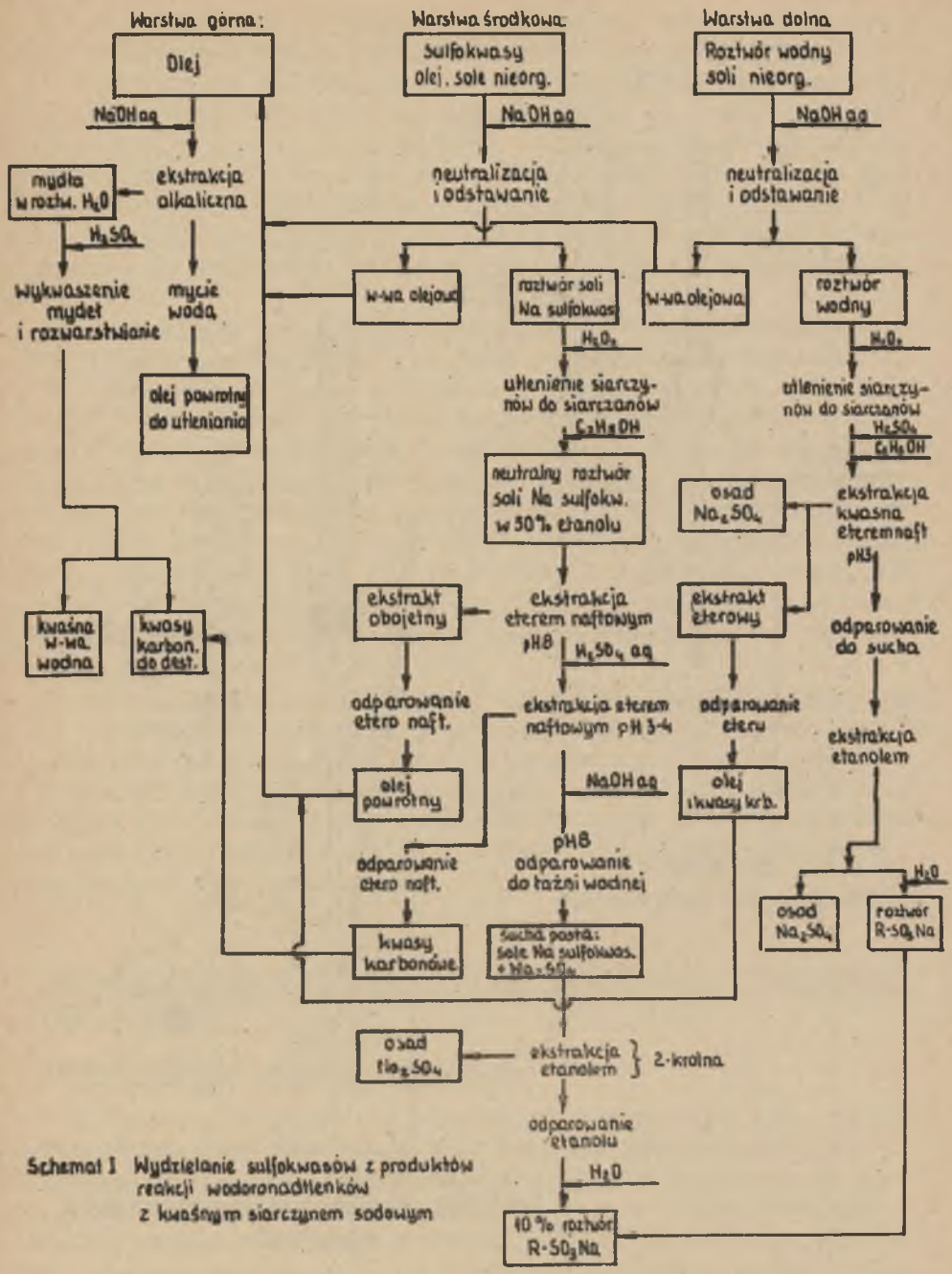


Rys.II. Reaktor dla utleniania periodycznego



Rys.III. Reaktor dla utleniania ciągłego

Biblioteka Śląska



Schemat I Wydzielanie sulfokwasów z produktów reakcji wodoronadtlenków z kwaśnym siarczynem sodowym

Schemat I. Wydzielanie sulfokwasów z produktów reakcji wodoronadtlenków z kwaśnym siarczynem sodowym

kwasu fosforowego, którą odpuszczano. Warstwa górna - chlorek kwasowy - bez dalszego oczyszczania była stosowana bezpośrednio do syntezy.

Kondensacja z kwasem sulfanilowym

W zlewce o pojemności 600 ml umieszczano 40 g kwasu sulfanilowego i wprowadzano stechiometryczną ilość wodorotlenku sodowego w postaci 5%-go roztworu. Operacja ta miała na celu przeprowadzenie soli wewnętrznej w sól sodową. Następnie zlewkę umieszczono w kąpieli lodowej i bardzo wolno przy stałym mieszaniu, wkraplano z biurety stechiometryczną ilość chlorku kwasowego. Równocześnie z chlorkiem kwasowym z drugiej biurety wkraplano stopniowo rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego, dbając aby przez cały czas syntezy środowisko reakcji było słabo alkaliczne. Temperatura w czasie wkraplania nie przekraczałą 15°C. Następnie zlewkę umieszczono w łaźni wodnej o temp. 60°C kontynuując mieszanie przez około 1 godzinę i w razie potrzeby dodając jeszcze alkaliów. Uzyskany produkt po zastygnięciu posiadał postać twardej białej lub różowawej pasty, dobrze pieniącej się, lecz niezbyt odpornej na działanie wody twardej.

Hydroliza kleju kostnego

200 g kleju kostnego zadawano 500 ml zimnej wody i pozostawiano na około dwie doby w naczyniu zamkniętym dla spęcznienia. Następnie ogrzewano produkt do temperatury 50°C, aż do otrzymania lepkiej, homogenicznej masy. Wówczas przy mieszaniu dodawano 180 g 25%-ego wodorotlenku sodowego, utrzymując wyżej podaną temperaturę przez 150 minut. Hydrolizat, którego lepkość w toku ogrzewania wydatnie spadała, pozostawiano w spokoju na okres około 10 dni. W tym czasie następowała koagulacja różnorodnych zanieczyszczeń, które wypadały w postaci, dającego się łatwo oddzielić osadu. Osad ten odsączano na dowolnego typu filtrze, otrzymując klarowny, silnie alkaliczny roztwór aminokwasów o ciemnowiśniowym zabarwieniu.

Kondensacja chlorku kwasowego z hydrolizatem kostnym. 200 g hydrolizatu mieszano w zlewce,po czym przy zewnętrznym chłodzeniu, wkraplano wolno 17,4 g chlorku kwasowego, tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekraczała 30°C. W miarę wkraplania lepkość produktu silnie wzrastała. Po wprowadzeniu całości chlorku kwasowego kontynuowano miesza-

nie w temperaturze 30°C przez około jedną godzinę, a następnie przez dalsze dwie godziny w 60°C. W końcu dodawano nieco wody (dla zmniejszenia lepkości) oraz około 1 gram benzoesanu sodowego, jako środka zapobiegającego pleśnieniu. Uzyskany produkt był całkowicie klarowny, miał barwę od żółtej do jasnobrązowej oraz konsystencję miodu.

d) Problematyka analityczna

Analiza produktów utlenienia węglowodorów.
Jednym z najtrudniejszych i najbardziej pracochłonnych problemów z jakimi zetknięto się w toku niniejszej pracy było opanowanie metod analitycznych, pozwalających na możliwie dokładne określenie zawartości poszczególnych typów związków w mieszaninie reakcyjnej. Jak wiadomo analiza mieszanin produktów tlenowych polega na oznaczaniu tzw. liczb charakterystycznych (kwasowej, zmydlenia, karbonylowej, hydroksylowej i nadtlenkowej), będących miarą stężenia poszczególnych typów związków. Należy jednakże wziąć pod uwagę, że analitykę liczb charakterystycznych opracowano w pierwszym rzędzie pod kątem widzenia potrzeb przemysłu tłuszczowego, i że nie każda z rozlicznych, znanych metod (37) może znaleźć zastosowanie w problematyce petrochemicznej. Wiadomo, że wiele nieporozumień pociągnęła za sobą próba określenia liczb jodowych produktów petrochemicznych według metodyki stosowanej w przemyśle tłuszczowym (38, 39).

Celem uniknięcia poważniejszych błędów analitycznych, podjęto dość szeroko zakrojone doświadczenia polegające na sporządzaniu mieszanin o znanym składzie i następnej ich analizie. W ten sposób spośród wielu podanych w literaturze przepisów wytypowano zdaniem naszym najdoskonalsze.

Należy jednakże zaznaczyć, że rozpoczęcie badań nad każdym nowym surowcem wymaga w pierwszym rzędzie sprawdzenia stosowanej analityki. O tym jak poszczególne typy związków, a w pierwszym rzędzie nadtlenki, mogą zniekształcać rzeczywisty stan rzeczy świadczy tab.X, w której podano wartości liczby hydroksylowej i liczby karbonylowej znalezione dla roztworu dwu różnych typów wodoronadtlenków w czystym oktanie. Oczywiście "teoretycznie" wartość wyżej wymienionych liczb charakterystycznych winna być równa zeru.

Poniżej podano szczgółowe przepisy, którymi posługiwano się i które jak się wydaje, są obarczone stosunkowo niewielkim błędem. Należy jednakże pamiętać, że wartości liczb karbonylowych i hydroksylowych szczególnie w obecności połą-

Tab. X

Wpływ wodoronadtlenków na wartości liczby hydroksylowej i karbonylowej

Określenie mieszaniny	Stężenie moli/g	Liczba (x) hydroksylowa	Liczba (x) karbonylowa
Roztwór wodoronadtlenku p-chloroizopropylobenzenu w oktanie	$13,5 \cdot 10^{-5}$	11,5	12,1
	$18 \cdot 10^{-5}$	18,0	20,6
	$21,6 \cdot 10^{-5}$	26,9	29,1
Roztwór III rz. wodoronadtlenku izobutylu w oktanie	$55 \cdot 10^{-5}$	0	51,1
	$33 \cdot 10^{-5}$	0	33,6
	$16,6 \cdot 10^{-5}$	0	19,5

(x) metodykę oznaczania podano w tekście pracy.

czeń nadtlenkowych określić można z dokładnością rzędu ± 15 - 20%.

Oznaczanie wodoronadtlenków

Analizowaną próbkę wprowadza się do szlifowej erlenmajerki i zadaje 20 ml mieszaniny lodowatego kwasu octowego z chloroformem (3:2). Erlenmajerkę przepłukuje się azotem, wprowadza się ok. 2 ml nasyconego roztworu jodku potasu i pozostawia w ciemności na okres 20 minut. Następnie dodaje się 50 ml wody destylowanej i miareczkuje wydzielony jod 0,1n tiosiarczanem.
Jeden ml 0,1n tiosiarczanu odpowiada $\frac{1}{20000}$ mola wodoronadtlenku.

Oznaczenie liczby hydroksylowej (LOH)

Pobraną próbkę zadaje się w szlifowej kolbie Erlenmajera 10 ml bezwodnego toluenu, 10 ml bezwodnej pirydyny i 10 ml 5% chlorku acetylu w toluenie. Kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i ogrzewa do wrzenia w ciągu 45 minut. Następnie dodaje się przez chłodnicę 20 ml wody destylowanej i całość ogrzewa się przez dalsze 30 minut. Roztwór ochładza się do temp. pokojowej, chłodnicę przemywa się wodą destylowaną, dodaje się 10 kropel fenolftaleiny i miareczkuje 0,2n lub 0,5n alkoholowym roztworem KOH do wystąpienia różowego zabarwienia. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę.

Ponieważ w produktach utleniania parafiny znajdują się łatwiej lub trudniej rozkładające się laktony, które zniekształcają wynik oznaczenia, przeto określa się również tzw. uzupełniającą liczbę kwasową:
Określoną naważkę ogrzewa się z 10 ml bezwodnego toluenu i 10 ml bezwodnej pirydyny z dodatkiem 1 ml 0,1 n HCl. Miareczkuje się 0,1 n NaOH wobec fenolftaleiny. Wykonuje się ślepą próbę.

$$Lkw_{uz} = \frac{(e-c) \cdot NaOH \cdot 5.61}{E_z}$$

e = ilość ml 0-1 n NaOH użytych do miareczkowania właściwej próby

c = ilość ml 0-1 n NaOH użytych do miareczkowania ślepej próby

E_z = naważka

$$LOH = \frac{(b-a) \cdot 28,5 \cdot fKOH}{E_1} + Lkw_{uz}$$

a = ilość ml KOH użytych do miareczkowania ślepej próby

b = ilość ml KOH użytych do miareczkowania właściwej próby

E_1 = naważka

28,5 mnożnik dla 0,5 n KOH
11,22 " 0,2 n KOH
5,61 " 0,1 n KOH

Oznaczenie liczby kwasowej (L kw)

Próbkę rozpuszcza się w 10 ml neutralnego alkoholu etylowego i miareczkuje wobec fenolftaleiny 0,1 n NaOH

$$L\ kw = \frac{C \cdot 5,61\ f\ KOH}{E}$$

C = ilość zużytych ml 0,1 KOH
E = naważka
5,61 = mnożnik dla 0,1 n NaOH (lub KOH)

Oznaczenie liczby zmydlenia (L zm)

Do próbki, w której oznaczano L kw dodaje się 10 ml alkoholowego 0,5 n KOH i gotuje pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz., miareczkuje się na gorąco 0,1 n HCl wobec fenolftaleiny do zmiany barwy.
Wykonuje się ślepą próbę.

$$L\ zm = \frac{(A-B) \cdot f\ HCl \cdot K}{E}$$

A = ilość ml 0,1 n HCl zużytych dla miareczkowania ślepej próby

B = ilość ml 0,1 n HCl zużytych dla miareczkowania właśc. próby
K = dla 0,1 n HCl = 5,61
E = naważka

Oznaczenie liczby karbonylowej (L CO)

Odczynniki:

1) Roztwór chlorowodorku hydroksylaminy: 35 g krystalicznego chlorku hydroksylaminy rozpuszcza się w 160 ml wody destylowanej i dopełnia 96 %-owym alkoholem etylowym do 1 l. Roztwór nie może zawierać wolnego kwasu.

2) Roztwór indykatora.
1 ml 4 %-wego roztworu błękitu bromofenolowego w etanolu rozpuszcza się w 1 l alkoholu etylowego lub amylowego.

3) 0,1 n KOH

4) 0,1 n HCl

Oznaczenie:

Badaną próbkę zadaje się w kolbce o objętości 150 ml, 10 ml roztworu chlorowodorku hydroksylaminy i 10 ml roztworu wskaźnika. Całość utrzymuje się przez 1 godz. pod chłodnicą zwrotną w stanie łagodnego wrzenia. Po skończonym ogrzewaniu roztwór pozostawia się na ok. 1,5 godz. Miareczkuje się 0,1 n KOH do zmiany barwy z żółtej na zieloną. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę porównując zabarwienia podczas miareczkowania.
Równolegle oznacza się liczbę kwasową wobec błękitu bromofenolowego: nadważkę próbki rozpuszcza się w 10 ml roztworu wskaźnika, dodaje 10 ml 0,1 n HCl i miareczkuje 0,1 n KOH lub NaOH do zmiany barwy.
Wykonuje się próbę ślepą.

$$L\ kw = \frac{(c-e)\ .\ 5{,}61\ .\ f\ KOH}{E_1}$$

C = ilość ml 0,1 n KOH zużytych do miareczkowania właśc. próbki

e = ilość ml 0,1 n KOH zużytych do miareczkowania ślepej próby

5,61 = mnożnik dla 0,1 n KOH

E_1 = naważka

$$L\ CO = L\ CO_1 - L\ kw$$

$$L\ CO_1 = \frac{(a-b) \cdot 5{,}61 \cdot f\ KOH}{E_2}$$

a = ilość ml 0,1 n KOH zużytych do miareczkowania właściwej próbki.

b = ilość ml 0,1 n KOH zużytych do miareczkowania ślepej próbki

E_2 - naważka

O ile w próbce badanej znajdują się wodoronadtlenki to konieczne jest jeszcze wprowadzenie tzw. poprawki Webera (41):

$$L\ CO_{rzecz} = L\ CO - 5{,}6 \cdot r$$

gdzie r oznacza ilość mililitrów 0,1 n tiosiarczanu zużytego na miareczkowanie nadtlenków zawartych w jednym gramie próbki. Szereg wykonanych przez nas prób wykazał, że poprawka Webera posiada jedynie charakter przybliżony i dlatego wartość liczby karbonylowej szczególnie przy większych stężeniach wodoronadtlenków jest obarczona poważnym błędem rzędu $\pm$ 20%.

Analiza innych produktów reakcji

Kwasy alkilosulfonowe oznaczano bądź ekstrakcyjnie, bądź przy pomocy chlorowodorku p-toluidyny (40), stwierdzając zgodność obu metod.

Kondensaty z kwasem sulfanilowym oznaczano bądź przy pomocy chlorowodorku p-toluidyny bądź przy pomocy chlorkowodorku benzydyny.

Stężenie siarczynów, siarczanów oraz chlorków nieorganicznych oznaczano ogólnie znanymi klasycznymi metodami.

NAJWAŻNIEJSZE SYMBOLE UŻYWANE W NINIEJSZEJ PRACY

a = stała wyznaczana doświadczalnie z równania I

A = stężenie hipotetycznej substancji katalitycznie czynnej.

A_o = początkowe stężenie hipotetycznej substancji katalitycznie czynnej

$\alpha = \frac{k_1}{k_2}$

k_1 = stała charakteryzująca szybkość powstawania wodoronadtlenków

k_2 = stała prędkości rozpadu wodoronadtlenków

$\bar{\nu}$ = średnia długość łańcucha reakcji utleniania

S = selektywność syntezy wodoronadtlenków w periodycznym procesie utleniania wtórnego

S = selektywność syntezy wodoronadtlenków w quasi-ciągłym procesie utleniania wtórnego

t = czas reakcji periodycznej

τ = średni czas przebywania w reaktorze w procesie quasi-ciągł.

t_{max} = czas potrzebny dla uzyskania maksymalnej wydajności wodoronadtlenków w periodycznym procesie utleniania wtórnego

τ_{max} = czas potrzebny dla uzyskania maksymalnej wydajności wodoronadtlenków w quasi-ciągłym procesie utleniania wtórnego

y_{o-o} = stężenie wodoronadtlenków w periodycznym procesie utleniania wtórnego

$y_{o-o\ max}$ - maksymalne stężenie wodoronadtlenków w periodycznym procesie utleniania wtórnego

$\bar{y}_{o-o}$ = stężenie wodoronadtlenków w quasi-ciągłym procesie utleniania wtórnego

$\bar{y}_{o-o\ max}$ = maksymalne stężenie wodoronadtlenków w quasi - ciągłym procesie utleniania wtórnego

y_{Σ} = stężenie produktów rozpadu nadtlenków w periodycznym procesie utleniania wtórnego

$\bar{y}_{\Sigma}$ = stężenie produktów rozpadu nadtlenków w quasi-ciągłym procesie utleniania wtórnego

Y = maksymalnie możliwa wydajność utleniania wtórnego.

L I T E R A T U R A

1. A.Baniel B.H.Vromen - Materiały V Kongresu Naftowego - New York 1959 - Sekcja IV komunikat 20.
2. Praca zbiorowa - "Okislenie uglewodorow w żidkoj fazie" Izd. Akad. Nauk. - Moskwa 1959 str. 8 - 45.
3. Z.K.Majzus N.M.Emanuel - Dokł. Akad. Nauk SSSR 87, 241, 437, 801 (1951).
4. Z.K.Majzus A.M.Markiewicz N.M.Emanuel - ibid. 89, 1049 (1953).
5. Praca zbiorowa - "Problemy okislenia uglewodorow" - Izd. Akad. Nauk - Moskwa 1954, str.13 - 39.
6. K.R.Hargrave A.L.Morris - Trans Faraday Soc. 42.201/1956.
7. A.Rieche - Angew. Chem. 51.707. 1938.
8. W.Langenbeck W.Pritzkow - Chem. Techn. 2.116 (1950).
9. W.Langenbeck W.Pritzkow - ibid. 4.391 (1952).
10. W.Pritzkow K.A.Müller - Ann. 597. 167. 1955.
11. L.S.Wartanian Z.K.Majzus N.M.Emanuel - Żurnał Fiz.Chim 30. 856 (1956).
12. J.R.Thomas - J.Am.Chem.Soc. 77 246 (1955).
13. A.Farkas E.Passaglia - J.Am.Chem.Soc. 72. 3333 (1950).
14. por.P.H.Groggins "Procesy jednostkowe w syntezie organicznej" Warszawa 1961, str.42.
15. Z.K.Majzus J.P.Skibida N.M.Emanuel - Kinetika i kataliz. tom II 538 (1961).
16. Praca zbiorowa - "Seifen und Waschmittel" Verlag Hans Huber Bern; str.97 i nast.
17. R.Graf - Ann. 578, 50 - 82 (1952).

18. L.Orthner - Ang.Chem. 62.302 (1950).

19. F.Scherwood, J.Taylor - "Inorganic and Theoretic Chemistry" - W.Heineman, London str.633.

20. J.W.Mellor - A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry - Ed. Longmans - London - str. 268 i nast.

21. Ch.Walling - "Free Radicals in Solution" - Ed. John Wiley - New York - str.468 i nast.

22. B.N.Tiutiunnikow A.N.Postolnyj - Masłob. Żyr. Prom. 24, 4, 27 (1958).

23. B.N.Padget and Degering - Ind.Eng.Chem.32, 204 (1940).

24. A.N.Postolnyj - Masłob. Żyr. Prom. 25, 5, 22 (1959).

25. A.N.Postolnyj - Masłob. Żyr. Prom. 25, 6, 33 (1959).

26. Patent USA 2015912.

27. H.Stupel- "Synthetische Wasch und Reinigungsmittel". Konradin Verlag -Stuttgart 1956 - str.171 i nast.

28. W.Griess - Seifen Fette Anstrichmittel 57 Nr 1.21 (1955).

29. W.Griess - Seifen Fette Anstrichmittel 57 Nr 3168 (1955).

30. F.W.Niewolin, G.J.Nikiszyn i in. - Parfumerie, Cosmetique, Savons - 2, Nr 2,1 1959.

31. F.N.Baumgartner, Ind.Eng.Chem. 46, 1349 (1954).

32. B.Leinitz, W.Hager i in. - J.Prakt.Chem. 4, 337, 1955.

33. J.L.Benton M.W. Wirth - Nature 173, 269, 1953.

34. K.J.Iwanow, W.L.Sawinowa, W.P.Żachowskaja (Praca zbiorowa) "Problemy okislenia uglewodorow" Izd. Nauk. SSSR, Moskwa, 1954 str.124.

35. W.K.Cyskowskij - "Sintiez żyrnych kisłot i spirtow" Leningrad 1960.

36. Ross and Miles - Oil and Soap 18.99 (1941).

37. H.P.Kaufmann - "Analyse der Fette und Fettprodukte" Springer - Verlag Berlin 1958 t.I.

38. J.F.C.Wood-Anal.Chem. 30, 372 (1958).

39. E.H.Nuger - Anal.Chem. 30, 375 (1958).

40. Praca zbiorowa - "Seifen und Waschmittel" Verlag Hans Huber - Bern - str.100.

41. E.Weber - Fette, Seifen, Anstrichmittel 58, 232 (1956).

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3345/62