CHEMIA z. 37

P. 3346/67

URSZULA SZAŁAJKO

BADANIA NAD WPŁYWEM WĘGLOWODOROW AROMATYCZNYCH NA PROCES UTLENIANIA ALKANOW NAFTOWYCH

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 191 – GLIWICE 1967

SPIS TREŚCI

Str.

Od autora 3

1. Wstęp 5

2. Charakterystyka parafinowych surowców naftowych dla syntezy związków tlenowych 6

3. Mechanizm i chemizm utleniania węglowodorów 8

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Surowce i metodyka pracy 13

4.1. Charakterystyka surowych ekstraktów karbamidowych . 13
4.2. Oczyszczanie ekstraktów karbamidowych 14
4.3. Charakterystyka indywidualnych węglowodorów, synteza i oczyszczanie 19
4.4. Aparatura i metodyka utleniania 23
4.5. Metody analityczne stosowane dla charakterystyki przebiegu utleniania 25

5. Wpływ węglowodorów i innych związków aromatycznych na utlenianie n-alkanów 28

5.1. Wpływ domieszek mieszanin węglowodorów aromatycznych wydzielonych z produktów naftowych na przebieg utleniania ekstraktów karbamidowych 28
5.1.1. Wpływ stopnia rafinacji oraz ilości i charakteru chemicznego domieszek 28
5.1.2. Wpływ dodatku żywic wyodrębnionych z rop naftowych o różnym charakterze chemicznym . . . 36
5.1.3. Wpływ związków aromatycznych zawierających siarkę 36
5.1.4. Wpływ obecności katalizatora 39

5.2. Zachowanie się dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w procesie utleniania 39
5.2.1. Wyznaczenie krzywych absorpcji tlenu i krzywych stopnia przemiany węglowodorów 40
5.2.2. Charakterystyka szybkości utleniania składników mieszaniny na podstawie wyników analizy chromatograficznej i spektralnej oraz metodą graficzną i matematyczną 54
5.2.3. Zależność szybkości utleniania węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych od temperatury reakcji i stosunku molowego składników mieszaniny . . 68
5.2.4. Działanie mieszaniny węglowodorów aromatycznych na przebieg utleniania n-alkanów 77

6. Omówienie wyników i wnioski 79

6.1. Surowce i sposoby ich rafinacji 79
6.2. Wpływ stopnia rafinacji ekstraktów karbamidowych oraz wpływ domieszek technicznych mieszanin węglowodorów aromatycznych na przebieg utleniania alkanów . . . 80
6.3. Zachowanie się dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w procesie utleniania 84
6.4. Zależność szybkości utleniania węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w mieszaninie od temperatury reakcji i ilościowego składu mieszaniny 92

7. Podsumowanie wyników pracy 98

Literatura 101

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 191

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

P.3346/67

URSZULA SZAŁAJKO

BADANIA NAD WPŁYWEM WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH NA PROCES UTLENIANIA ALKANÓW NAFTOWYCH

PRACA HABILITACYJNA Nr 65

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 22. III. 1967 r.

GLIWICE 1967

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTORZY DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

PJ 233/67

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakł. 100+185 Ark. wyd. 5,25 Ark. druk. 6,12 Papier offsetowy kl. III. 70x100, 80 g
Oddano do składu 2.5 1967 Podpis. do druku 29.5. 1967 Druk ukończ. w czerwcu 1967
Zam. 1028 20. 4. 1967 E-23 Cena zł 7,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Ministerstwu Oświaty i Szkolnictwa Wyższego oraz Władzom Politechniki Śląskiej wyrażam głęboką wdzięczność za przyznanie mi stypendium habilitacyjnego i umożliwienie odbycia stażu w Politechnice w Merseburgu (NRD).

Panu prof. dr inż. Włodzimierzowi Kisielowowi - kierownikowi Katedry Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej składam serdeczne podziękowanie za życzliwe ustosunkowanie się do mojej pracy oraz cenne rady udzielane przy opracowywaniu niniejszego tematu.

1. WSTĘP

Wykorzystanie parafin naftowych do przeróbki chemicznej, w szczególności do syntezy związków tlenowych na drodze utleniania, jest związane z reguły z koniecznością przeprowadzenia ich oczyszczania w celu usunięcia składników, które hamują proces utleniania lub powodują pogorszenie własności produktów. Powiększenie w ostatnich latach parafinowej bazy surowcowej o parafiny ciekłe i stałe wyodrębniane z frakcji naftowych za pomocą adduktywnej krystalizacji karbamidem nie eliminuje konieczności przeprowadzania rafinacji ekstraktów karbamidowych przeznaczonych do utleniania.

Jednym z typowych zanieczyszczeń parafin pochodzenia naftowego są węglowodory aromatyczne. Wpływ ich w procesach utleniania alkanów do różnych związków tlenowych jest uważany za ujemny, głównie ze względu na stwierdzone inhibitujące działanie.

W literaturze można znaleźć dane dotyczące dopuszczalnej zawartości węglowodorów aromatycznych w surowcach parafinowych, głównie w tzw. miękkich i ciekłych parafinach, pochodzących z procesu odparafinowania za pomocą karbamidu. Dane te jednak są często sprzeczne [1-4] i odnoszą się do całej mieszaniny węglowodorów aromatycznych, jakie mogą występować w produktach naftowych, bez uwzględnienia zróżnicowania ich działania w zależności od struktury.

Ze względu więc na stale wzrastające dziś znaczenie parafinowych surowców naftowych dla syntezy związków tlenowych, jak też fakt nierozwiązania dotychczas w pełni zagadnienia wymagań odnośnie stopnia czystości surowca parafinowego, podjęto pracę, mającą na celu wyjaśnienie wpływu domieszek węglowodorów aromatycznych na przebieg utleniania alkanów z uwzględnieniem różnych czynników, które mogłyby ten wpływ charakteryzować

oraz umożliwienie dokonania doboru najbardziej racjonalnych metod rafinacji.

Badania zostały skierowane na wyjaśnienie zagadnienia zarówno od strony praktycznej, jak i teoretycznej. Dlatego były one przeprowadzone na mieszaninach odpowiednich węglowodorów, wyodrębnionych z produktów naftowych oraz na dwuskładnikowych mieszaninach wzorcowych węglowodorów o znanej strukturze.

Badania dotyczą przede wszystkim kinetyki utleniania n-alkanów w obecności węglowodorów aromatycznych. Zagadnienie wpływu domieszek tych ostatnich na wydajność głównych produktów utleniania alkanów naftowych, jakimi są kwasy tłuszczowe, zostało potraktowane tylko ubocznie.

Ze względu na fakt, że węglowodory aromatyczne występują w parafinach naftowych tylko w postaci domieszek, w ilościach, nie przekraczających kilku procent, mogą one działać na przebieg utleniania alkanów, zgodnie z łańcuchowym mechanizmem reakcji utleniania węglowodorów, głównie jako czynniki zmieniające szybkość reakcji. Zgodnie z powszechnie przyjętym poglądem, węglowodory aromatyczne działają inhibitująco na reakcję utleniania węglowodorów innych typów z powodu zdolności tworzenia silnych inhibitorów utleniania w postaci fenoli.

Na podstawie jednak wyników wstępnych badań własnych w tej dziedzinie [5, 6] oraz w oparciu o dane literaturowe, dotyczące zagadnienia stabilności chemicznej olejów smarowych [7, 8] stwierdzono, że węglowodory aromatyczne mogą działać również w pewnych warunkach jako dodatnie katalizatory reakcji utlenienia węglowodorów innych typów. Wyjaśnieniu czynników, które mogłyby decydować o tego rodzaju działaniu aromatów w procesie utleniania alkanów poświęcono w pracy szczególną uwagę.

2. CHARAKTERYSTYKA PARAFINOWYCH SUROWCÓW NAFTOWYCH DLA SYNTEZY ZWIĄZKÓW TLENOWYCH

Synteza związków tlenowych na drodze utleniania węglowodorów parafinowych była prowadzona do niedawna wyłącznie w kierunku otrzymywania kwasów tłuszczowych jako głównego produktu.

Jakkolwiek od 1956 r. zaczęto produkować w ZSRR przez bezpośrednie utlenianie parafin również alkohole, syntetyczne kwasy tłuszczowe stanowią do dzisiaj główny produkt utleniania parafin.

Surowcem najlepiej nadającym się do syntezy kwasów tłuszczowych są węglowodory parafinowe o budowie normalnej. W praktyce jednak są stosowane techniczne produkty o różnym stopniu jednorodności i czystości zależnie od pochodzenia, sposobu otrzymywania oraz sposobu ewentualnej rafinacji.

Do niedawna stosowano w praktyce przemysłowej jako surowiec do produkcji kwasów tłuszczowych wyłącznie stałą parafinę pochodzenia naturalnego (z ropy naftowej i z węgla brunatnego), albo syntetyczną otrzymywaną w procesie syntezy Fischera-Tropscha.

W ostatnich latach baza surowcowa normalnych węglowodorów parafinowych została powiększona o surowce parafinowe o niższym zakresie temperatur wrzenia, wydrębnione z średnich frakcji naftowych za pomocą adduktywnej krystalizacji karbamidem [9, 10]. Również stosowanie sit molekularnych w tym kierunku może być brane pod uwagę, jakkolwiek dotychczas brak jest danych dotyczących wykorzystania tak otrzymanych parafin do syntezy związków tlenowych.

Surowe parafiny naftowe oraz parafiny otrzymywane z węgla brunatnego mogą zawierać domieszki węglowodorów innych typów, przede wszystkim naftenowych i izoparafinowych, jak też związków niewęglowodorowych. Również surowce parafinowe otrzymywane na drodze adduktywnej krystalizacji karbamidem mogą zawierać zanieczyszczenia w postaci węglowodorów aromatycznych i naftenowych o długich podstawnikach parafinowych, względnie węglowodorów izoparafinowych o małym stopniu rozgałęzienia. Węglowodory te mogą tworzyć addukty z karbamidem w obecności węglowodorów n-parafinowych dzięki zjawisku indukcji [11, 12]. Powodem obecności w surowych ekstraktach karbamidowych zanieczyszczeń w postaci węglowodorów innych typów i związków zawierających heteroatomy może być również niedokładne przemycie adduktu rozpuszczalnikiem.

Alkany wyodrębnione za pomocą sit molekularnych wykazują wprawdzie duży stopień czystości, zawierają jednak domieszki węglowodorów izoparafinowych w ilości zależnej od warunków procesu [13].

Przeznaczone do utleniania surowce parafinowe pochodzenia naturalnego powinny więc być poddawane oczyszczeniu dla usunięcia tych domieszek, które hamują proces utleniania lub powodują pogorszenie własności produktów. Z danych literatury [1-4] wynika, że wymagania odnośnie stopnia czystości surowców parafinowych, w szczególności odnośnie stopnia odaromatyzowania niezbędnego dla uzyskania surowca nadającego się do utleniania, są różne. W zależności od charakteru surowca, głównie zaś od technologii i rodzaju celowego produktu, dopuszczalna zawartość węglowodorów aromatycznych waha się w granicach 0,5-2%. Wymagania pod tym względem dla metody ciągłej nastawionej na produkcję kwasów tłuszczowych są bardziej tolerancyjne (do 2% węglowodorów aromatycznych) od wymagań dla metody periodycznej, względnie dla metody skierowanej na produkcję alkoholi (do 0,5% węglowodorów aromatycznych).

3. MECHANIZM I CHEMIZM UTLENIANIA WĘGLOWODORÓW

Problemowi mechanizmu i chemizmu reakcji utleniania węglowodorów, przede wszystkim parafinowych, były poświęcone prace wielu autorów w okresie blisko 100 lat. Dotyczyły one początkowo głównie reakcji utleniania węglowodorów niżej cząsteczkowych w fazie parowej, zachodzących z dużą szybkością i prowadzących do spalania reagujących substratów. Prace te miały na celu wyjaśnienie przede wszystkim zachowania się węglowodorów w procesie spalania w silnikach spalinowych. Dopiero w ostatnich kilku dziesiątkach lat nabiera coraz większego znaczenia problem mechanizmu i kinetyki powolnego utleniania węglowodorów w stosunkowo łagodnych warunkach w fazie ciekłej, co związane jest z postępującym rozwojem syntezy tlenowych pochodnych węglowodorów w oparciu o wyżej cząsteczkowe ciekłe i stałe węglowodory parafinowe oraz węglowodory aromatyczne.

Według powszechnie przyjętych dziś poglądów proponowanych przez wielu autorów [14-17] i szczegółowo opracowanych przez Siemionowa i Emanuela [18-22] utlenianie węglowodorów tlenem powietrza w fazie ciekłej zalicza się do typu wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych.

Na podstawie prac wymienionych autorów został opracowany ogólny schemat niskotemperaturowego utleniania węglowodorów w fazie ciekłej, obejmujący stadium zapoczątkowania reakcji (powstawanie pierwotnych rodników węglowodorowych), rozwinięcie łańcucha reakcji przez wytworzenie rodników nadtlenkowych $RO_2^{\cdot}$ i nietrwałego produktu w postaci wodoronadtlenku ROOH, degenerację łańcucha reakcji spowodowaną rozkładem wodoronadtlenku na rodniki $RO^{\cdot}$ i $^{\cdot}OH$ oraz zerwanie łańcucha reakcji przez utworzenie nieaktywnych produktów tlenowych na drodze molekularnego rozpadu wodoronadtlenków i rekombinacji rodników $RO_2^{\cdot}$.

Schemat ten został w ostatnich latach uzupełniony szeregiem dodatkowych elementarnych stadiów, których istnienie zostało eksperymentalnie stwierdzone przez Emanuela i współpracowników [23] na podstawie badań nad wydzielaniem i identyfikacją aktywnych centrów reakcji łańcuchowych w postaci wolnych rodników i atomów.

Według nowych poglądów Emanuela zapoczątkowanie reakcji może przebiegać jako reakcja trójcząsteczkowa, co ze względów energetycznych, jest dla niektórych węglowodorów bardziej uzasadnione, niż reakcja dwucząsteczkowa, ponieważ minimalna energia aktywacji reakcji węglowodorów, dla których $Q_{R-H} < 91$ kcal/mo jest mniejsza w reakcji trójcząsteczkowej niż dwucząsteczkowej.

W zaawansowanym stadium utleniania wytworzenie rodników przebiega według reakcji zdegenerowanego rozgałęzienia. Rozgałęzienie to może zachodzić nie tylko kosztem monomolekularnego rozpadu wodoronadtlenku, lecz również w wyniku reakcji dwóch cząsteczek obojętnych w reakcji dwucząsteczkowej:

$$ROOH + RH \longrightarrow RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O.$$

Reakcja ta jest bardziej prawdopodobna pod względem energetycznym, niż reakcje:

$$ROOH \longrightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \text{ i } 2\ ROOH \longrightarrow RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O,$$

co zostało stwierdzone na podstawie badań zachowania się wodoronadtlenku kumenu [24, 25] oraz wodoronadtlenku decylowego [26].

W procesie utleniania węglowodorów w obecności katalizatora znaczna część związków tlenowych (alkohole, ketony, kwasy) może wytworzyć się wprost z rodników nadtlenkowych z pominięciem stadium wytwarzania wodoronadtlenków [27].

Mechanizm rozgałęzienia łańcucha w stadium głęboko posuniętej reakcji jest bardziej złożony, gdyż zaczynają wtedy brać udział w reakcji również wytworzone już produkty. W szczególności duży wpływ na wzrost szybkości tworzenia rodników ma obecność kwasów [28]. Rozerwaniu wiązania O–O w cząsteczce wodoronadtlenku sprzyja działanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych kompleksu wytworzonego w wyniku reakcji wodoronadtlenków z kwasami:

$$ROOH + n\ RCOOH \rightleftharpoons \underbrace{[ROOH \ldots n\ RCOOH]}_{\text{kompleks}} \longrightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH + n\ RCOOH.$$

Reakcję rodnika $RO_2^{\cdot}$ ze związkami tlenowymi można traktować jako działanie dwóch dipoli, o czym świadczy wartość stałej dielektrycznej takiego układu. Potwierdzają to badania nad wpływem budowy polarnej rozpuszczalnika na stadium rozwinięcia i zerwania łańcucha reakcji utleniania metyloetyloketonu w środowisku rozpuszczalników o różnej budowie polarnej [29]. Nawet dodatek rozpuszczalnika niepolarnego może wywołać zmianę szybkości reakcji rodnika $RO_2^{\cdot}$ na skutek obniżenia stałej dielektrycznej środowiska reakcji, wywołującego wzrost energii aktywacji reakcji $RO_2^{\cdot} + RH$.

Jedną ze specyficznych cech reakcji utleniania węglowodorów jest jej autokatalityczny charakter. Większość reakcji utlenienia związków organicznych cechuje wprawdzie długi okres indukcyjny, jednak po ukończeniu jego reakcja może przebiegać ze

wzrastającą szybkością dzięki katalitycznemu działaniu produktów pośrednich, głównie rodników $RO_2^{\cdot}$.

Skrócenie okresu indukcyjnego można uzyskać przez wprowadzenie katalizatorów, w charakterze których stosuje się najczęściej sole metali o zmiennej wartościowości. Mechanizm ich działania tłumaczy się reakcją pomiędzy wytworzonymi wodoronadtlenkami i jonami metalu w przypadku stosowania wodnych roztworów soli, względnie cząsteczkami soli w przypadku stosowania soli kwasów organicznych, tworzących z substratem układ pseudohomogeniczny:

$$ROOH + Mn^{++} \longrightarrow RO^{\cdot} + \bar{O}H + Me^{+++} \qquad (1)$$

$$ROOH + naft_2Mn \longrightarrow RO^{\cdot} + naft_2MnOH. \qquad (2)$$

Rozkład wodoronadtlenku prowadzący do wytworzenia aktywnego rodnika RO zachodzi kosztem zmiany wartościowości metalu, wskutek czego powstaje nowy jon (według równania (1)) lub nowe wiązania polarne (zgodnie z równaniem (2)). Należy nadmienić, że zagadnienie kinetyki i mechanizmu katalizowanego rozpadu wodoronadtlenków w roztworach niewodnych jest rozeznane stosunkowo słabo.

Reakcja utleniania węglowodorów może ulegać również zahamowaniu, spowodowanemu działaniem inhibitorów, które bądź to wytwarzają się w toku reakcji jako produkty utleniania węglowodorów, bądź też są celowo wprowadzane do układu reagującego.

Mechanizm działania pojedynczych inhibitorów reakcji utlenienia był od szeregu lat przedmiotem badań wielu autorów i został opisany szeroko w literaturze [30-35]. Uzupełnienie tych badań stanowią opublikowane ostatnio prace o synergetycznym działaniu inhibitorów [36, 37]. Istota zjawiska polega na tym, że przy działaniu mieszaniny inhibitorów efekt może być silniejszy, niż wynikałoby to z addytywności ich działania. Stwierdzono, że jedną z przyczyn synergizmu jest mechanizm rodnikowy działania inhibitorów. Rodniki tworzące się przy reagowaniu bardziej efektywnego inhibitora np. aminy (AmH) z rod-

nikami $RO_2^{\cdot}$ reagują dalej z cząsteczkami mniej aktywnego inhibitora np. fenolu (PhOH), ulegając w ten sposób redukcji do wyjściowej postaci:

$$AmH + RO_2^{\cdot} \longrightarrow Am^{\cdot} + RO_2H$$

$$Am^{\cdot} + PhOH \longrightarrow AmH + PhO^{\cdot}$$

Powoduje to zużycie w pierwszym rzędzie mniej aktywnego inhibitora, w następnej dopiero kolejności inhibitora bardziej aktywnego.

Przedstawiony powyżej mechanizm działania inhibitorów może posłużyć do wyjaśnienia również zjawiska zachowania się w procesie utleniania mieszanin węglowodorowych, wytwarzających rodniki o odmiennej strukturze i różnej aktywności, co zostało częściowo wykorzystane w przeprowadzonych badaniach nad zachowaniem się w procesie utleniania mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych.

Należy nadmienić, że dane literaturowe [38-40] o utlenianiu w fazie ciekłej poszczególnych grup węglowodorów występujących w ropie naftowej oraz ich mieszanin, z domieszką również związków niewęglowodorowych, dotyczą głównie problemów stabilizacji olejów smarowych [7, 8, 41-44], olejów specjalnych, przede wszystkim izolacyjnych, oraz stabilizacji paliw, zwłaszcza benzyn otrzymywanych w procesach destrukcyjnej przeróbki ropy naftowej, a więc zawierających węglowodory nienasycone. Stąd większość danych odnosi się do wpływu węglowodorów aromatycznych i nienasyconych oraz związków siarki i żywic na przebieg utleniania mieszanin węglowodorów nasyconych parafinowych i naftenowych, przy czym problem jest rozpatrywany z punktu widzenia hamowania utlenienia jako zjawiska korzystnego. Brak jest natomiast bliższych danych na temat wpływu zanieczyszczeń na zachowanie się surowców petrochemicznych w procesie syntezy związków tlenowych. Wiadomo tylko, że z surowców tych stanowiących mieszaniny węglowodorów n-parafinowych z niewielką domieszką węglowodorów aromatycznych, izoparafinowych i nafteno-

wych oraz związków niewęglowodorowych, powinny być usunięte węglowodory aromatyczne i związki siarki ze względu na zdolność inhibitowania procesu utleniania.

Możliwość ścisłego określenia efektu inhibitującego działania węglowodorów aromatycznych w naturalnych mieszaninach węglowodorowych pochodzenia naftowego jest ograniczona obecnością związków siarki [43-45], których oddzielenie od aromatów napotyka w praktyce na duże trudności.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

4. SUROWCE I METODYKA PRACY

Badania przeprowadzono przy zastosowaniu surowców dwojakiego rodzaju. Jedna seria prób obejmowała surowce, które mogą stanowić produkty istniejących obecnie w kraju lub planowanych procesów przeróbki ropy naftowej. W drugiej serii badano indywidua chemiczne lub wzorcowe dwuskładnikowe mieszaniny węglowodorów o znanej strukturze w celu uzyskania danych, umożliwiających wyjaśnienie zachowania się naturalnych mieszanin węglowodorowych w procesie utleniania i znalezienia pewnych uogólnień dotyczących wpływu parametrów procesu i charakteru chemicznego węglowodorów na przebieg utleniania.

4.1. Charakterystyka surowych ekstraktów karbamidowych

Głównym surowcem dla pierwszej serii badań były koncentraty węglowodorów n-parafinowych (tzw. ekstrakty karbamidowe), wyodrębnione z frakcji oleju napędowego parafinowej bezsiarkowej ropy ukraińskiej na drodze adduktywnej krystalizacji karbamidem[x]. Ekstrakty karbamidowe scharakteryzowano na podstawie

[x] Ekstrakty karbamidowe zostały otrzymane na zbudowanej w Katedrze Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej instalacji pilotowej do odparafinowania produktów naftowych wodno-metanolowym roztworem karbamidu, o zdolności przerobowej 200 kg/dobę.

niektórych własności fizycznych oraz zawartości n-alkanów, węglowodorów aromatycznych i siarki (tabl. 1), jako składników decydujących o przydatności surowca do syntez chemicznych. Zawartość n-alkanów oznaczono zmodyfikowaną metodą Wiesiełowa [46], zawartość węglowodorów aromatycznych - metodą wagową według GOST 6994-54, zaś zawartość siarki (sumaryczną) - przez spalenie metodą Grote-Krekelera.

Tablica 1

Własności oleju napędowego z ropy ukraińskiej i wyodrębnionego z niego ekstraktu karbamidowego

Własności	Olej napędowy, z którego wyodrębniono ekstrakt	Ekstrakt karbamidowy
Gęstość d_4^{20}	0,8548	0,8119
Temperatura krzepnięcia °C	-6,5	+17,5
Zawartość węglowodorów aromat. % wag.	17,12	5,53
Zawartość n-alkanów, % wag.	24,84	80,20
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	1,4715	1,4480
Zawartość S, % wag.	-	0,292
Destylacja normalna wg Englera	pocz. 238°C 10% do 259°C 50% do 285°C 85% do 318°C 96% do 336°C	

4.2. Oczyszczanie ekstraktów karbamidowych

Surowe ekstrakty karbamidowe zostały poddane oczyszczeniu dla uzyskania surowców nadających się do utleniania. Rafinację prowadzono początkowo w kierunku uzyskania produktów całkowicie odaromatyzowanych. Efekt ten uzyskano, stosując do rafinacji oleum (25% wag. 20% oleum w 3 porcjach, w temperaturze

pokojowej). Ponieważ jednak rafinacja kwasowo-ługowa, jakkolwiek jeszcze dotychczas jest powszechnie stosowana w rafineriach nafty, wykazuje szereg ujemnych cech, przeprowadzono próby rafinacji ekstraktów karbamidowych przy zastosowaniu nowszych metod, a mianowicie za pomocą adsorpcji na żelu krzemionkowym, na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami selektywnymi i hydrorafinacji.

Adsorpcję na żelu krzemionkowym przeprowadzono w kolumnie o wys. 1,3 m i średnicy 5 cm, stosując żel produkcji angielskiej, o uziarnieniu 48-200 mesh. Żel był aktywowany przez ogrzewanie w ciągu 4 godz. w temp. 240-250°C. Obciążenie kolumny wynosiło 1 kg żelu na ok. 100 g węglowodorów aromatycznych. Węglowodory nasycone desorbowano pentanem, zaś węglowodory aromatyczne i inne składniki o wyższej zdolności adsorpcyjnej mieszaniną metanol-benzen (1:1). Po odpędzeniu rozpuszczalników uzyskano n-alkany pozbawione całkowicie węglowodorów aromatycznych oraz koncentrat tych ostatnich łącznie z domieszką związków siarki i żywic. Następnie przeprowadzono rozdział uzyskanych koncentratów węglowodorów aromatycznych na frakcje o domiennym charakterze chemicznym, stosując wtórną chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym. Do desorpcji stosowano kolejno pentan i mieszaninę metanol-benzen (1:1), odbierając niewielką ilość eluatu pentanowego oraz 3 eluaty metanolowo-benzenowe. Do prób utleniania stosowano tylko I i II frakcję desorbowaną mieszaniną metanol-benzen, gdyż III frakcja stanowiła po oddestylowaniu rozpuszczalnika niewielką ilość produktów o konsystencji półstałej (żywice i asfalteny). Obydwa otrzymane produkty rozdziału chromatograficznego węglowodorów aromatycznych scharakteryzowano na podstawie współczynników załamania światła i składu elementarnego (fr. I: n_D^{20} - 1,5681, %C - 88,30, %H - 11,36, %S - 2,20, fr. II: n_D^{20} - - 1,675, %C - 87,72, %H - 8,93, %S - 2,97).

Szczególną uwagę poświęcono oczyszczaniu ekstraktów karbamidowych na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami selektywnymi. Metoda ta budzi zainteresowanie ze względu na ogólnie znane zalety, przede wszystkim możliwość selektywnego prowadzenia

procesu oraz odzyskania w niezmienionej postaci produktów usuwanych.

Po wstępnych próbach zastosowania siedmiu różnych rozpuszczalników selektywnych do rafinacji surowych alkanów, wyodrębnionych za pomocą karbamidu z frakcji oleju napędowego o granicach wrzenia 250-345°C [47], wybrano dwumetyloformamid (DMF) jako rozpuszczalnik dający najlepsze efekty, jeżeli chodzi o usunięcie węglowodorów aromatycznych i związków siarki z ekstraktów karbamidowych. Dalsze badania podjęto w celu wykorzystania procesu ekstrakcji za pomocą DMF ekstraktów karbamidowych w sposób selektywny i określenia wpływu stopnia rafinacji alkanów na ich zdolność do utleniania. Należy nadmienić, że DMF był stosowany do niedawna jedynie w procesach rozdziału mieszanin węglowodorów nienasyconych. Ostatnio pojawiły się w literaturze prace [48-51], dotyczące stosowania tego rozpuszczalnika również do ekstrakcji niskocząsteczkowych aromatów z produktów pirolizy surowców naftowych, przede wszystkim zaś z produktów reformowania benzyn.

Rafinację ekstraktów karbamidowych za pomocą DMF prowadzono przez wytrząsanie mieszaniny obydwu cieczy w termostatowanym rozdzielaczu. Po oddzieleniu obydwu warstw poddawano rafinat oczyszczeniu od DMF przez wielokrotne przemycie wodą, oddzielenie zaś głównej masy rozpuszczalnika z ekstraktu dwumetyloformamidowego przeprowadzano na drodze destylacji, usuwając resztki DMF podobnie jak z rafinatu, przez przemycie wodą. Rafinat i ekstrakt suszono następnie nad bezwodnym Na_2SO_4.

Posługując się tą metodyką, przeprowadzono rafinację ekstraktów karbamidowych (o własnościach podanych w tabl. 1), w temperaturze pokojowej, w 7 stopniach, stosując każdorazowo 10% obj. DMF w stosunku do materiału rafinowanego, przy czym każdą frakcję ekstraktów dwumetyloformamidowych oraz część rafinatu odbierano oddzielnie. Rafinat uzyskany przez ekstrakcję łącznie 70% obj. DMF poddano dodatkowo rafinacji za pomocą większej ilości rozpuszczalnika (100% obj. w stosunku do materiału rafinowanego).

Uzyskano w ten sposób 8 prób ekstraktów karbamidowych o różnym stopniu czystości oraz taką samą ilość ekstraktów dwumetyloformamidowych. Obydwa rodzaje surowców dla prób utleniania scharakteryzowano na podstawie niektórych własności fizycznych oraz składu chemicznego, oznaczonego za pomocą analizy elementarnej. Charakterystykę chemiczną ekstraktów dwumetyloformamidowych uzupełniono danymi, określającymi zawartość węgla w strukturach parafinowych ($\frac{C_P}{C}$), naftenowych ($\frac{C_N}{C}$) i aromatycznych ($\frac{C_A}{C}$), uzyskanymi na podstawie wyników analizy e-d-M [52, 53] oraz analizą spektralną w zakresie ultrafioletu (Spektrofotometr Unicam SP-700).

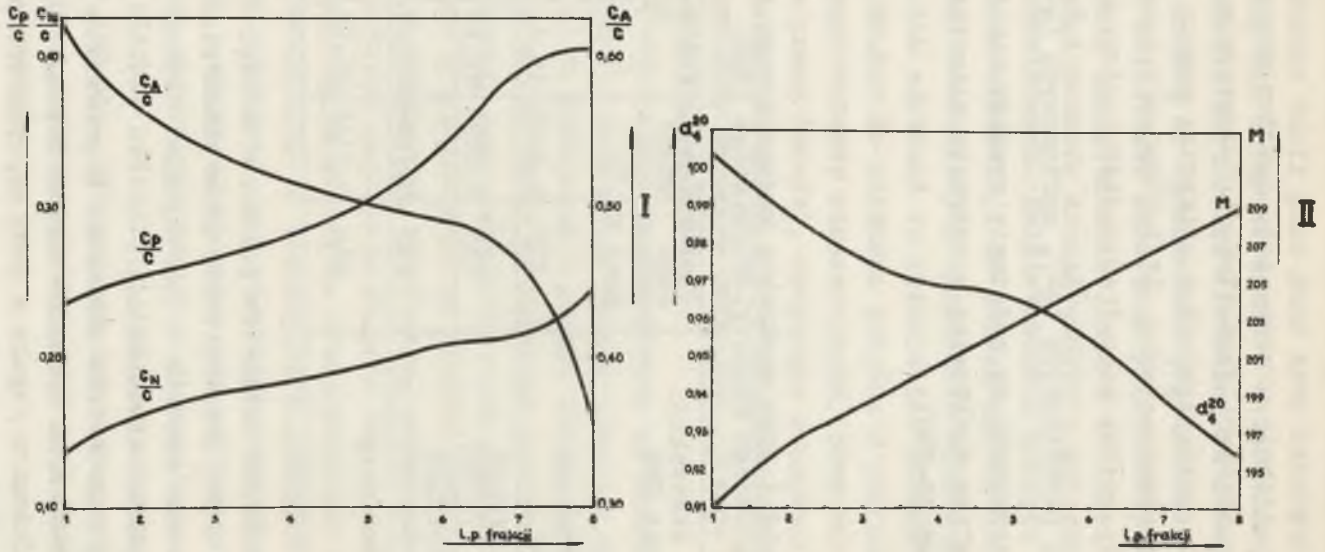
Tablica 2

Własności prób ekstraktu karbamidowego rafinowanego dwumetyloformamidem (DMF)

Lp.	Warunki ekstrakcji za pomocą DMF	Ciężar cząsteczkowy M	Gęstość d_4^{20}	Skład elementarny %		
				C	H	S
1	1-krotna ekstrakcja (10% wag. DMF)	235	0,8095	85,63	14,07	0,28
2	7-krotna ekstrakcja 70% wag. DMF (7x10%)	245	0,8021	85,47	14,36	0,12
3	8-krotna ekstrakcja 80% wag. DMF (8x10%)	255	0,7984	85,35	14,47	0,08
4	Ekstrakt karbamidowy surowy	224	0,8119	85,68	14,06	0,29

Własności niektórych rafinatów podano w tablicy 2, zaś własności fizyczne i skład grupowy ekstraktów dwumetyloformamidowych przedstawiono na rysunku 1 (określenie "frakcja" odpowiada kolejnemu stopniowi ekstrakcji).

Hydrorafinacja jako metoda stosowana w przemyśle dla usuwania z produktów naftowych związków siarki i połączeń nienasyconych jest prowadzona z reguły w dość ostrych warunkach temperaturowych (w procesie prowadzonym w fazie parowej 360-420°C,



Rys. 1. Skład grupowy (oznaczony metodą n-d-M) (I) oraz własności fizyczne (II) ekstraktów otrzymanych przy rafinacji alkanów (ekstraktów karbamidowych) w oleju napędowego dwumetyloformamidem

w fazie ciekłej zaś 300-325°C) i przy niezbyt wysokich ciśnieniach (20-70 at.).

W prowadzonych próbach hydrorafinacji ekstraktów karbamidowych dla uzyskania surowca przydatnego do utleniania zastosowano znacznie niższe temperatury celem ograniczenia do minimum ubocznej reakcji krakingu, który ze względu na charakter chemiczny surowca mógłby zachodzić bardzo łatwo. Pierwszą próbę hydrorafinacji prowadzono w temp. 100±10°C, przy ciśnieniu maksymalnym 170 at, w ciągu 8 godzin. Część uzyskanego produktu I próby poddano wtórnej hydrogenacji w warunkach nieco ostrzejszych (temp. 150±10°C, P_{max} = 215 at, czas reakcji - 8 godz.). Obydwie próby były prowadzone w obecności niklu Raneya jako katalizatora (22,5% wag. w próbie I, 23,6% wag. w próbie II). Produkty hydrorafinacji scharakteryzowano z punktu widzenia ich przydatności do utleniania na podstawie zawartości węglowodorów aromatycznych (oznaczonej metodą FIA - [54]) i zawartości siarki (zawartość aromatów w % wag.: po I próbie - 11,72, po II pr. -8,75, zawartość S w % wag.: po I pr. - 0,202, po II pr. - 0,140).

4.3. Charakterystyka indywidualnych węglowodorów, synteza i oczyszczanie

Jak wspomniano we wstępie, badania zachowania się mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w procesie utleniania przeprowadzono również przy zastosowaniu węglowodorów o znanej strukturze. Do badań wytypowano węglowodory n-parafinowe, alkiloaromatyczne oraz naftenowo-aromatyczne o temperaturach wrzenia, mieszczących się w zakresie temperatur wrzenia frakcji paliwowych. Nie uwzględniono w tej serii badań węglowodorów powyżej C_{18} (z wyjątkiem dodecylonaftalenu) z powodu trudności ich syntezy.

Część stosowanych w badaniach węglowodorów pochodziła z importu, część zaś otrzymano syntetycznie. Do tych ostatnich należą: n-dodekan, n-heksylobenzen, α-etylonaftalen, III-rz. butylobenzen, izoamylobenzen, dodecylobenzen, dodecylonaftalen, cykloheksylo-m-ksylen, benzylo-m-ksylen, dwufenylobutan. Syn-

Zestawienie węglowodorów stosowanych do badań
nad zachowaniem się w procesie utleniania mieszanin wzorcowych

Lp.	Węglowodór		Firma produkująca lub inne źródło otrzymania	Niektóre własności węglowodoru
	Nazwa	Wzór sumaryczny		
1	2	3	4	5
1	n-nonan	C_9H_{20}	Dr Theodor Schuchardt München (NRF)	t.wrz. 150,6 ± 1°C n_D^{20} 1,4051
2	n-dekan	$C_{10}H_{22}$		t.wrz. 173 ± 1°C n_D^{20} 1,4121
3	izopropylobenzen (kumen)	C_9H_{12}		n_D^{20} 1,4913 d_4^{20} 0,8620
4	n-butylobenzen	$C_{10}H_{14}$		n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 0,8602
5	1,2-dwuhydronaftalen	$C_{10}H_{10}$		t.krzep. -8,2°C n_D^{20} 1,5818
6	1,6-dwumetylonaftalen	$C_{12}H_{12}$		n_D^{20} 1,6072, d_4^{20} 1,0013
7	9-metyloantracen	$C_{15}H_{12}$		t.krzep. 80,5°C
8	n-oktan	C_8H_{18}	Fluka A.G. Chemische Fabrik, Buchs S.G. (Szwajcaria)	stopień czystości: 99,83%
9	n-undekan	$C_{11}H_{24}$		stopień czystości: > 99% mol n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 0,74 t.wrz. 195-196°C
10	n-oktadekan	$C_{18}H_{24}$		t.krzep. +28°C
11	α-etylonaftalen	$C_{12}H_{12}$		purum
			otrzymany syntetycznie metodą opisaną w tekście	t.wrz. 123-124°C (12,5 mm Hg) n_D^{20} 1,6075, d_4^{20} 1,0121
12	n-dodekan	$C_{12}H_{26}$	otrzymany syntetycznie metodą opisaną w tekście	t.wrz. 112-113,5°C (30 mm Hg) n_D^{20} 1,4216, d_4^{20} 0,7491
			Laboratory Reagent BDH, The British Drug Houses LTD (Anglia)	n_D^{20} 1,4218
13	n-tetradekan	$C_{14}H_{30}$		n_D^{20} 1,4289
14	fenylocykloheksan	$C_{12}H_{16}$		n_D^{20} 1,5248
15	1,2,4-trójmetylobenzen (pseudokumen)	C_9H_{12}		o. wł. 0,877/20°C
16	α-metylonaftalen	$C_{11}H_{10}$	Koch-Light Laboratories LTD, Colnbrook (Anglia)	n_D^{20} 1,6156
17	n-heksadekan	$C_{16}H_{34}$		t.krzep. 16,8°C n_D^{20} 1,4350
18	1,3,5-trójmetylobenzen (mezytylen)	C_9H_{12}	C.R. Carl Roth-Karlsruhe Laborohemikalien (NRD)	n_D^{20} 1,4991
19	1,2,3,4-czterohydronaftalen (tetralina)	$C_{10}H_{12}$	Riedel De Haen A.G. Seelze Hannover	do chromatografii

od. tablicy 3

1	2	3	4	5
20	m-ksylen	C_8H_{10}	E.Merck, A.G.Darmstadt (NRF)	puriss.
21	1-metylo-4-izopropylobenzen (p-cymen)	$C_{10}H_{14}$	B.O.Odczynnikami, Gliwice	n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 0,8569
22	β-metylonaftalen	$C_{11}H_{10}$	Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze	t.krzep. 34,5°C
23	1,2-dwufenylo-1,2-dwumetyloetan (dwufenylobutan)	$C_{16}H_{18}$	Zakład Chemii Organicznej Politechniki Śl., Gliwice	t.krzep. 124-126°C.
24	cykloheksylo-m-ksylen	$C_{14}H_{20}$		n_D^{20} 1,5272
25	benzylo-m-ksylen	$C_{15}H_{16}$		n_D^{20} 1,5713
26	etylobenzen	C_8H_{10}	Zakłady Koksochemiczne "Hajduki", Chorzów	n_D^{20} 1,4957, d_4^{20} 0,8668
27	naftalen	$C_{10}H_8$		t.krzep. 80,2°C
28	p-ksylen	C_8H_{10}		n_D^{20} 1,4959, d_4^{20} 0,8609
29	n-oktylobenzen	$C_{14}H_{22}$	Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śl.	n_D^{20} 1,4850
30	dodecylobenzen	$C_{18}H_{30}$		$n_D^{20,5}$ 1,4808
31	dodecylonaftalen	$C_{22}H_{32}$		
32	1-fenylo-3-metylobutan (izoamylobenzen)	$C_{11}H_{16}$	Katedra Ciężkiej Syntezy Organicznej Politechniki Śląskiej, Gliwice	t.wrz. 196,1-196,5°C n_D^{20} 1,4856
33	2-metylo-2-fenylopropan (III-rz. butylobenzen)	$C_{10}H_{14}$		t.wrz. 54-55°C (6 mm Hg) n_D^{20} 1,4923
34	2-fenylobutan (II-rz. butylobenzen)	$C_{10}H_{14}$		n_D^{20} 1,4902
35	n-heksylobenzen	$C_{12}H_{18}$	otrzymany syntetycznie metodą opisaną w tekście	t.wrz. 110°C (19,5 mm Hg) n_D^{20} 1,4894, d_4^{20} 0,8603
36	dwufenyl	$C_{12}H_{10}$	Institut für Chemische Technologie u. Brennstofftechnik der Bergakademie Clausthal (NRF)	t.krzep. 70,2°C
37	doban (JN/X) (alkilobenzen)	-	Shell International Petroleum Company Limited London SE 1	n_D^{20} 1,4869, $M_{śr}$ 243 t.wrz. 284-314°C
38	dwusiarczek dwufenylowy	$C_{12}H_{10}S_2$	Dr Theodor Schuchardt München (NRF)	t.topn. 59°C
39	dwufenylosulfon	$C_{12}H_{10}SO_2$	Spółdzielnia Pracy Chemików, Gdańsk	-

tezy trzech pierwszych węglowodorów zostały przeprowadzone we własnym zakresie. Pozostałe węglowodory syntetyczne otrzymano z innych instytucji. Zestawienie wszystkich stosowanych w pracy węglowodorów wraz z podaniem firm produkujących oraz niektórych własności zamieszczono w tablicy 3.

Synteza n-dodekanu

n-dodekanol $\xrightarrow[Ac_2O]{\text{acetylowanie}}$ octan n-dodecylowy $\xrightarrow[500^oC]{\text{pyroliza}}$

n-dodecen-(1) $\xrightarrow{\text{uwodornienie}^{x)}}$ n-dodekan

Synteza n-heksylobenzenu

I metoda

kwas kapronowy $\xrightarrow{+\ SOCl_2}$ chlorek kaproilu $\xrightarrow{+\ \text{benzen, } AlCl_3}$

n-kaproilobenzen $\xrightarrow{\text{uwodornienie}}$ n-amylo-fenylokarbinol

$\xrightarrow[Ac_2O]{\text{acetylowanie}}$ octan n-amylo-fenylo-karbinolu $\xrightarrow[500^oC]{\text{pyroliza}}$

1-fenyloheksen-(1) $\xrightarrow{\text{uwodornienie}}$ n-heksylobenzen

II metoda

kwas kapronowy $\xrightarrow{+\ SoCl_2}$ chlorek kaproilu $\xrightarrow{\text{benzen, } AlCl_3}$

n-kaproilobenzen $\xrightarrow[\text{glikol dwuetylenowy + 85\% roztwór hydratu hydrazyny + KOH}]{\text{redukcja Wolffa-Kirschnera [55]}}$

n-heksylobenzen

x) Uwodornienie wszystkich półproduktów prowadzono wobec Ni Raneya, w temp. 80°C, przy ciśnieniu H_2 100 at.

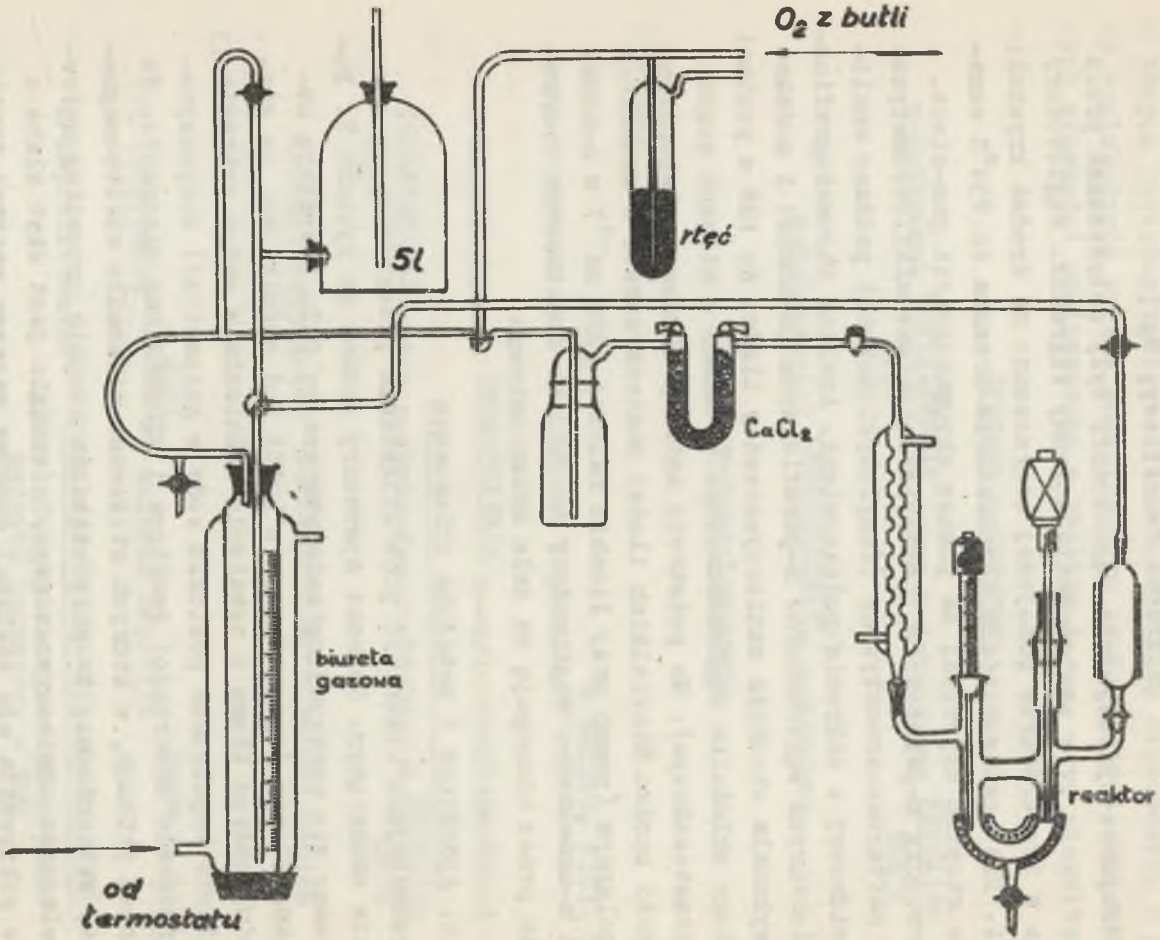
Synteza α-etylonaftalenu

α-bromonaftalen —synteza Grignarda— α-etylonaftalen
siarczan dwuetylowy, Mg

Otrzymane syntetycznie węglowodory były oczyszczane przez rektyfikację przy zastosowaniu kolumny Vigreaux. Węglowodory stałe w temperaturze pokojowej oczyszczano na drodze krystalizacji. Dla węglowodorów o temperaturze wrzenia do 250°C oznaczono stopień czystości za pomocą chromatografii gaz-ciecz. Węglowodory n-parafinowe, jednopierścieniowe alkiloaromatyczne i naftenowo-aromatyczne (fenylocykloheksan) poddano analizie widmowej w zakresie podczerwieni. Analiza chromatograficzna niektórych węglowodorów n-parafinowych (n-nonanu i n-dekanu) wykazała obecność zanieczyszczeń w ilości do 10% w postaci lekkiego składnika węglowodorowego (n-alkan o niższym ciężarze cząsteczkowym). Na podstawie analizy widmowej stwierdzono obecność bardzo niewielkich ilości zanieczyszczeń o charakterze polarnym (pasmo przy liczbie falowej 1720 cm^{-1}) w n-nonanie i n-undekanie. Węglowodory te poddano dodatkowemu oczyszczeniu przez adsorpcję na żelu krzemionkowym.

4.4. Aparatura i metodyka utleniania

Przeważającą większość prób utleniania przeprowadzono w układzie zamkniętym. Schemat aparatury podano na rysunku 2. Posługiwano się następującą metodyką pracy: Całą aparaturę napełniano tlenem doprowadzanym z butli pod ciśnieniem. Po zamknięciu dopływu tlenu i ustaleniu ciśnienia w całym systemie (ciśnienie regulowane poziomem wody w gazometrze) rozpoczynano ogrzewanie zawartości reaktora i uruchamiano mieszadło. We wstępnych próbach, w których stosowano mieszadło elektromagnetyczne, stwierdzono, że przy większym stopniu przemiany surowca, zwłaszcza zanieczyszczonego, mieszanie jest zbyt słabe z powodu pokrywania się szklanej obudowy magnesu warstwą żywicznych produktów reakcji i osadu katalizatora. Dlatego zaprojektowano reaktor, jak przedstawiono na rysunku, umożliwiający stosowanie mieszadła śrubowego o napędzie elektrycznym, co po-



Rys. 2. Aparatura do utleniania węglowodorów w fazie ciekłej w układzie zamkniętym

woduje w efekcie utrzymywanie dobrego kontaktu cieczy z tlenem dzięki stałej cyrkulacji utlenianego surowca.

Przebieg utleniania kontrolowano na podstawie ilości zużytego tlenu, co oznaczano ze zmiany poziomu wody w termostatowanej biurecie gazowej. Nadto pobierano próby oksydatu dla oznaczenia liczby kwasowej i liczby zmydlenia, względnie dla przeprowadzenia analizy chromatograficznej i spektralnej. Próby pobierano albo w określonych odstępach czasu, albo dla określonego stopnia przemiany surowca, co obliczano w przybliżeniu na podstawie ilości zużytego tlenu. W każdej serii badań stosowano taką samą ilość próbki (ok. 0,1 mola) celem umożliwienia porównania przebiegu utleniania różnych surowców.

Celem utlenienia większej ilości surowca (0,5 l) i wydzielenia z oksydatu produktów reakcji przeprowadzono niektóre próby przy zastosowaniu aparatury ze stałym przepływem powietrza i odprowadzaniem lotnych produktów reakcji. Schemat aparatury i opis jej działania, jak też sposób przeprowadzenia utleniania i wydzielania kwasów tłuszczowych z oksydatu podano poprzednio [56].

Utlenianie większości prób było prowadzone jako proces katalityczny. Jako katalizator stosowano naftenian manganu (firmy Farbwerke Hoechst. A.G. - Soligen Mangan-Naphthenat 10,0% Mn) w postaci roztworu w rafinowanej wąskiej frakcji n-alkanów z oleju napędowego. Stosowano we wszystkich próbach tę samą ilość katalizatora (0,03% wag. Mn w przeliczeniu na surowiec), ustaloną jako optymalną na podstawie danych literaturowych [57] i własnych prób utleniania ekstraktów karbamidowych ze średnich frakcji naftowych [58].

4.5. Metody analityczne stosowane dla charakterystyki przebiegu utleniania

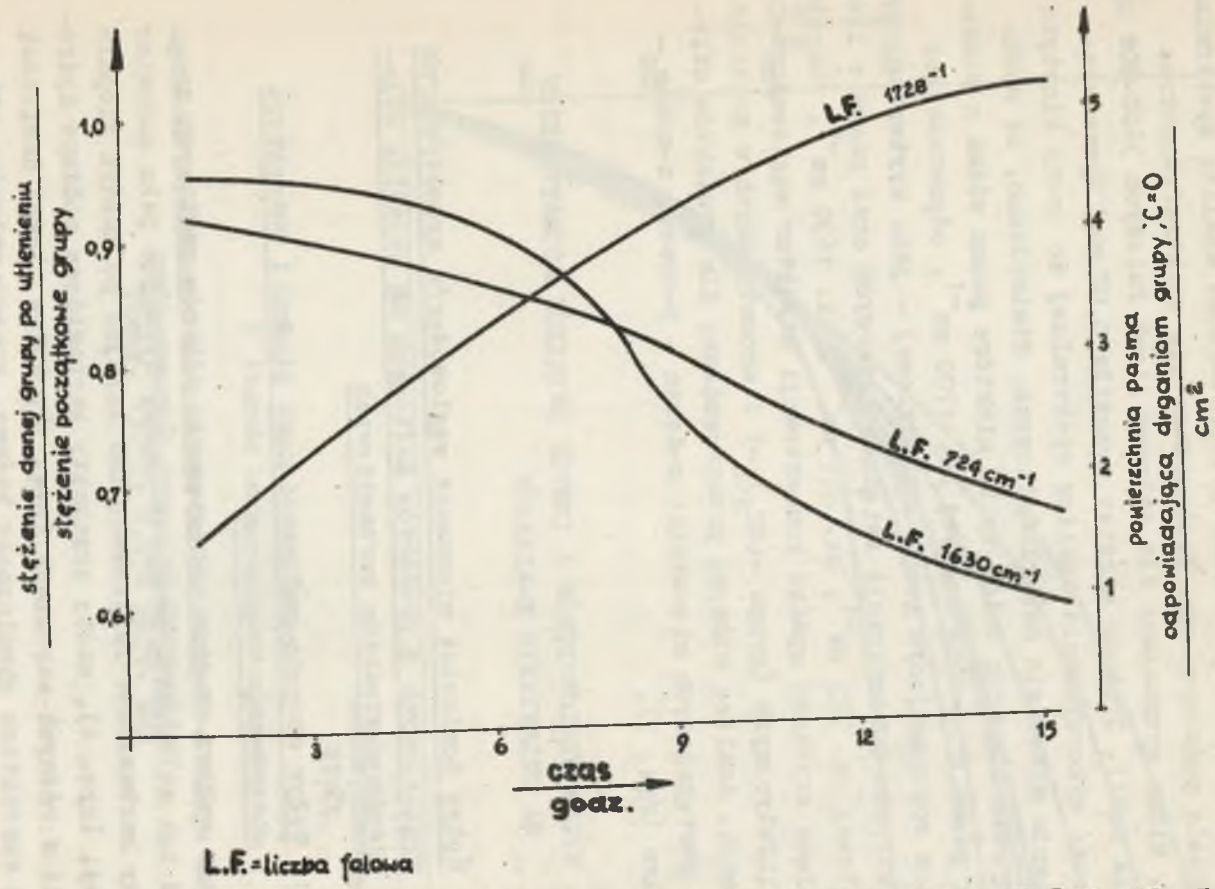
Większość przeprowadzonych prób utleniania miała na celu stwierdzenie, w jakim stopniu zmienia się szybkość utleniania surowca parafinowego w zależności od obecności domieszek.

Ze względu na złożony charakter chemiczny mieszanin węglowodorów wyodrębnionych z frakcji naftowych, jak też możliwość

powstawania w procesie utlenienia bardzo różnorodnych produktów, badania przebiegu utlenienia tego rodzaju mieszanin oraz dwuskładnikowych mieszanin wyżej cząsteczkowych (powyżej C_{12}) węglowodorów wzorcowych ograniczono do oznaczenia szybkości absorpcji tlenu. Dzięki zachowaniu w danej serii prób jednakowych parametrów procesu, zwłaszcza tych, które mogą decydować o szybkości dyfuzji tlenu tzn. temperatury i ciśnienia, możliwe jest porównanie przebiegu krzywych absorpcji tlenu w zależności od charakteru chemicznego utlenianych składników oraz stosunku w jakim zostały zmieszane.

W niektórych próbach oznaczano również szybkość powstawania produktów o charakterze kwasowym, jako zmiany liczb kwasowych i liczb zmydlenia oksydatu w czasie. Liczby te oznaczano metodami przyjętymi w analizie tłuszczów [59].

Dla większości prób utleniania indywidualnych węglowodorów i dwuskładnikowych mieszanin wzorcowych oznaczono zmianę koncentracji reagujących składników w czasie za pomocą chromatografii gaz-ciecz. Chromatografię prowadzono przy użyciu chromatografu Perkin-Elmer DE-118, Fraktometer 116, z zastosowaniem jako fazy stacjonarnej smaru silikonowego (Silicone grease) osadzonego na chromosorbie P (stosunek 20:80). Jako gazu nośnego używano wodoru (szybkość przepływu 100 Nml/min). Temperatura chromatografii wynosiła 170 lub 195°C w zależności od temperatury wrzenia chromatografowanej substancji. Chromatografię produktów utlenienia prowadzono w ten sposób, że uzyskiwano chromatogramy jedynie nieprzereagowanych węglowodorów, zaś produkty utleniania usuwano z kolumny przez zmianę kierunku przepływu gazów. Ilość wprowadzanej (za pomocą strzykawki) do kolumny chromatograficznej próbki była jednakowa dla danej serii prób i wynosiła 3-5μl, w zależności od charakteru chemicznego i zdolności desorbowania się analizowanych węglowodorów. Na podstawie uzyskanych chromatogramów obliczono koncentrację nieprzereagowanych węglowodorów w stosunku do ich koncentracji w mieszaninie wyjściowej oraz stopień przemiany surowca (w procentach).



Rys. 3. Charakterystyka przebiegu utleniania mieszaniny n-nonan-mezytylen na podstawie analizy spektralnej w zakresie podczerwieni (stos. mol. 1:1; 130°C)

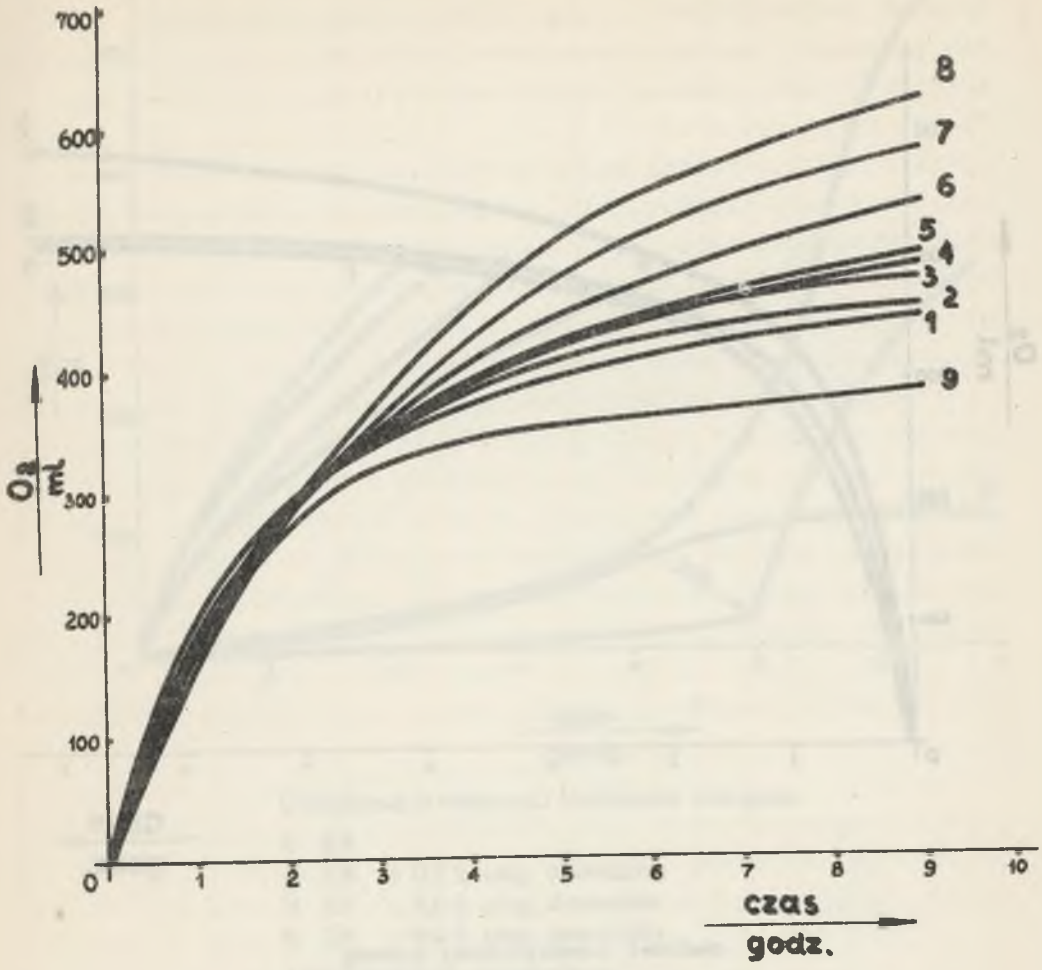
Dla niektórych mieszanin dwuskładnikowych zawierających węglowodór n-parafinowy i aromatyczny jednopierścieniowy oraz dla produktów ich utlenienia przeprowadzono analizę spektralną w zakresie podczerwieni. Posługiwano się spektrofotometrem UR-10. Widma wyznaczano dla zakresu liczb falowych 3600-400 cm^{-1} (płytka NaCl). Grubość warstwy wynosiła 0,02 mm. Sprawdzono możliwość wykorzystania analizy spektralnej do oceny kinetyki utleniania mieszanin dwuskładnikowych. Stwierdzono, że można wykorzystać dla tych celów tylko niektóre pasma widma a mianowicie: pasmo o liczbie falowej ok. 1700 cm^{-1}, odpowiadające drganiom rozciągającym grupy karbonylowej - jako kryterium szybkości wzrostu koncentracji związków tlenowych oraz pasma o liczbie falowej ok. 725 cm^{-1}, ok. 820 cm^{-1} i ok. 1630 cm^{-1}, charakteryzujące szybkość spadku koncentracji struktur węglowodorowych alifatycznych (grupa $-(CH_2)_n-$) i aromatycznych w procesie utleniania. Analizę widmową przeprowadzono dla produktów utlenienia następujących mieszanin: n-dekan - p-cymen, n-nonan - mezytylen (rys. 3).

5. WPŁYW WĘGLOWODORÓW I INNYCH ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH NA UTLENIANIE N-ALKANÓW

5.1. Wpływ domieszek mieszanin węglowodorów aromatycznych wydzielonych z produktów naftowych na przebieg utleniania ekstraktów karbamidowych

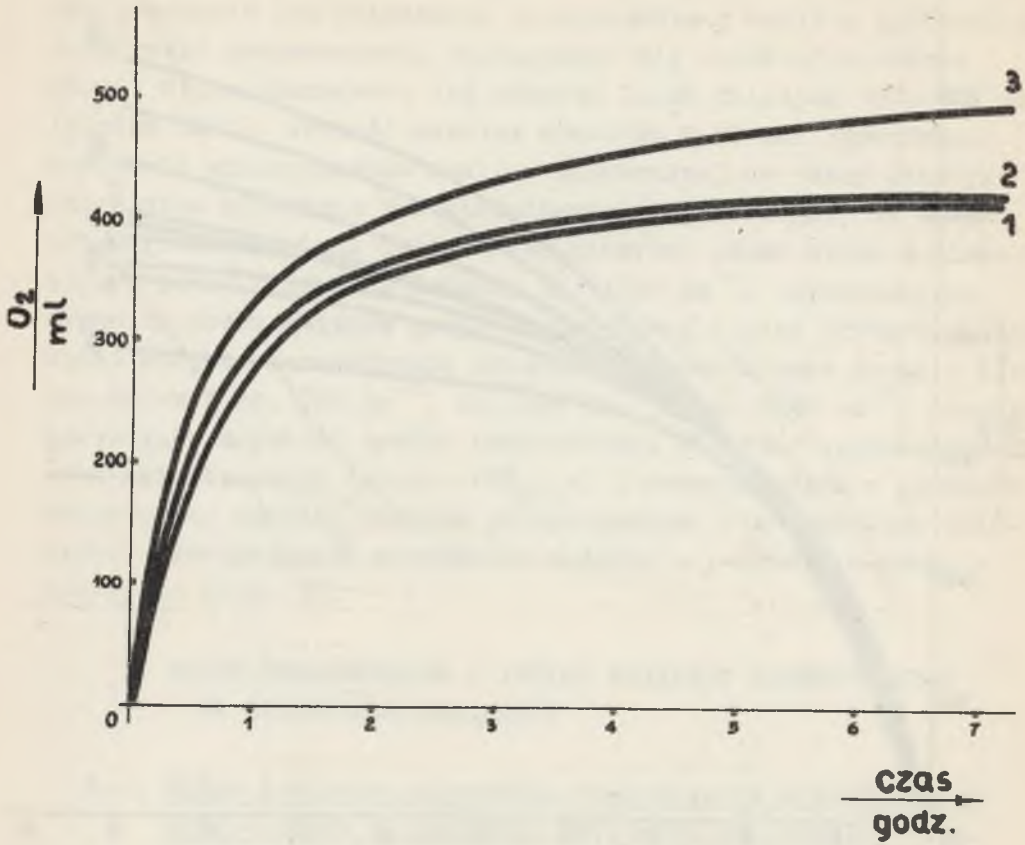
5.1.1. Wpływ stopnia rafinacji oraz ilości i charakteru chemicznego domieszek

Badania wpływu stopnia oczyszczenia alkanów naftowych na szybkość ich utleniania przeprowadzono, stosując jako surowiec ekstrakty karbamidowe rafinowane DMF kolejno po każdym stopniu ekstrakcji (rys. 4), nadto ekstrakty karbamidowe poddane hydrorafinacji w różnych warunkach (rys. 5). Wpływ ilości domieszek oraz ich charakteru chemicznego badano, przeprowadzając utlenianie n-alkanów całkowicie pozbawionych domieszek z dodatkiem różnych ilości aromatów, wydzielonych z ekstraktów karba-



1 ÷ 8 po 1 do 8-krotnej ekstrakcji
9 Ekstrakt karbamidowy nierafinowany

Rys. 4. Utlenianie ekstraktów karbamidowych z oleju napędowego rafinowanych dwumetyloformamidem (temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)

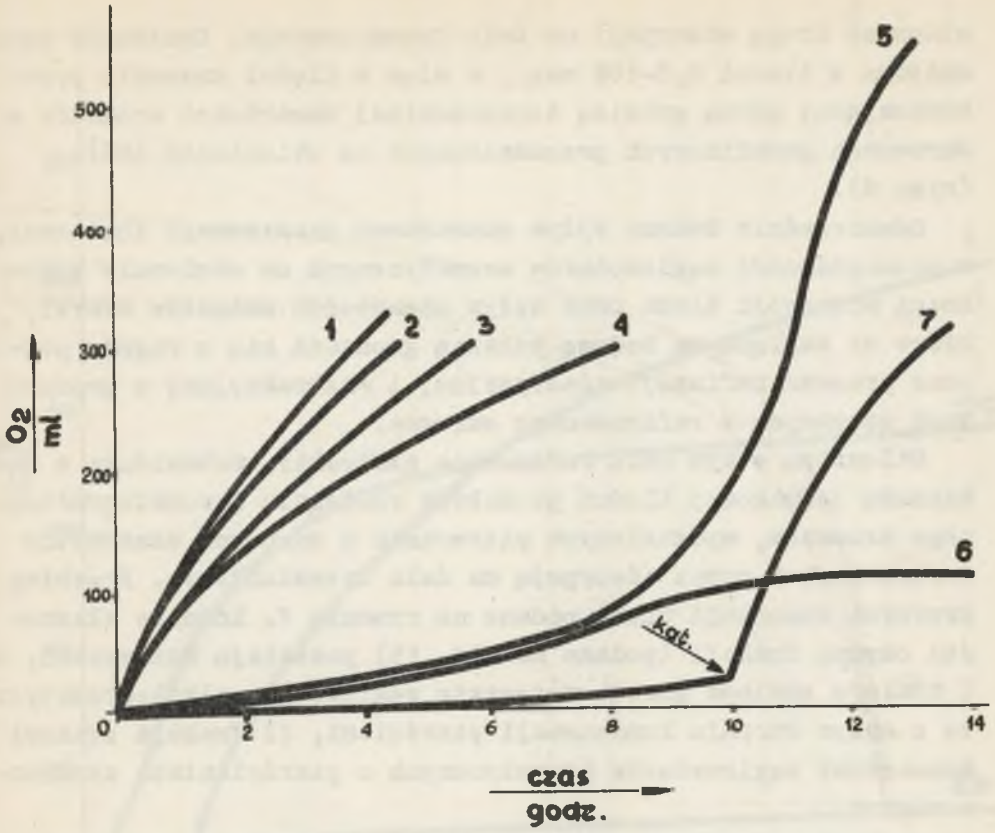


1 ekstrakt karbamidowy surowy

2 ekstrakt karbamidowy po hydrorafinacji (I)

3 ekstrakt karbamidowy po hydrorafinacji (II)

Rys. 5. Utlenianie ekstraktów karbamidowych z oleju napędowego poddanych hydrorafinacji
(temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)



Utlenianie w obecności naftenianu manganu

1 EK
2 EK + 0,5 % wag. aromatów
3 EK + 5,0 % wag. aromatów
4 EK + 10,0 % wag. aromatów

Utlenianie bez katalizatora

5 EK
6 EK + 0,5 % wag. aromatów
7 EK + 1,0 % wag. aromatów

Wprowadzenie katalizatora po 10 godz. utleniania

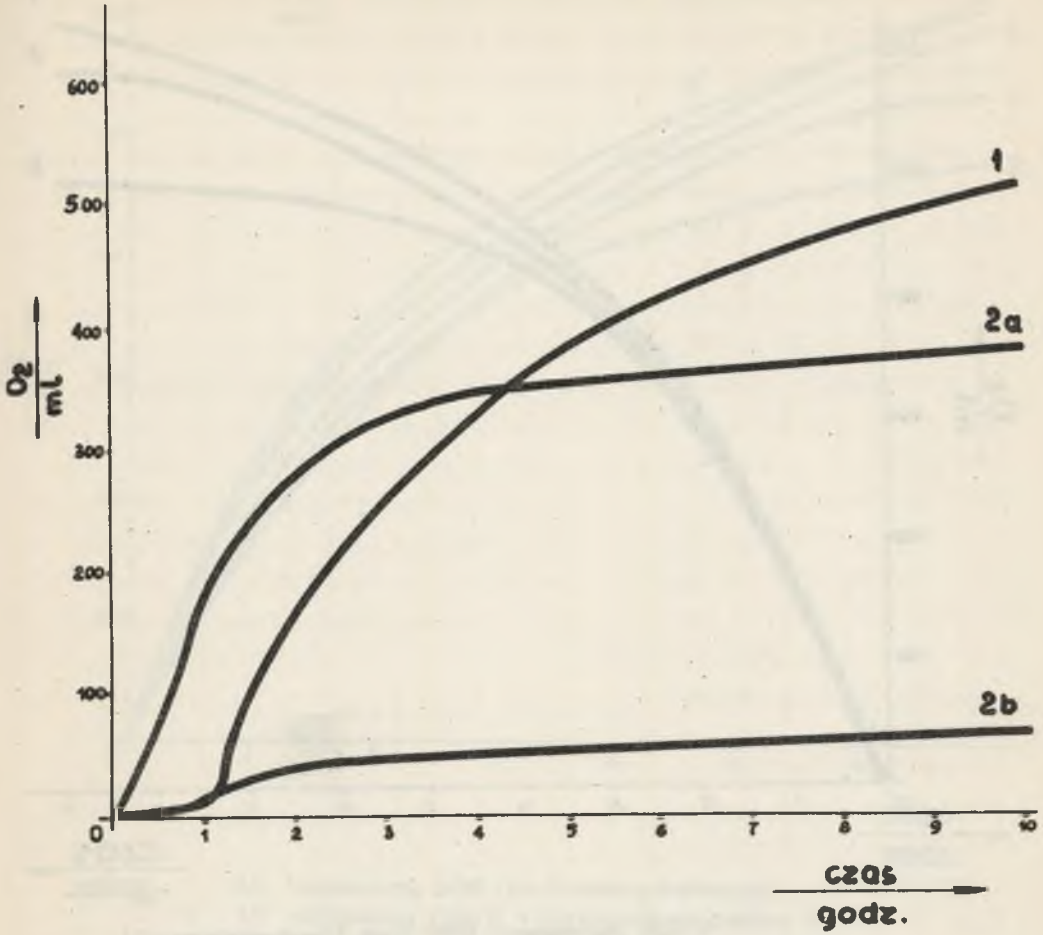
Rys. 6. Utlenianie ekstraktów karbamidowych (EK) z oleju napędowego rafinowanych za pomocą oleum i żelu krzemionkowego z domieszką węglowodorów aromat. (temp. 140°C)

midowych drogą adsorpcji na żelu krzemionkowym. Domieszki wprowadzano w ilości 0,5–10% wag., a więc w ilości znacznie przekraczającej górną granicę dopuszczalnej zawartości aromatów w surowcach parafinowych przeznaczonych do utlenienia (2%) (rys. 6).

Równocześnie badano wpływ charakteru chemicznego domieszek, w szczególności węglowodorów aromatycznych na obniżenie szybkości adsorpcji tlenu oraz wpływ zawartości związków siarki, które ze względu na budowę polarną gromadzą się z reguły podczas procesu rafinacji adsorpcyjnej i ekstrakcyjnej w produktach usuwanych z rafinowanego surowca.

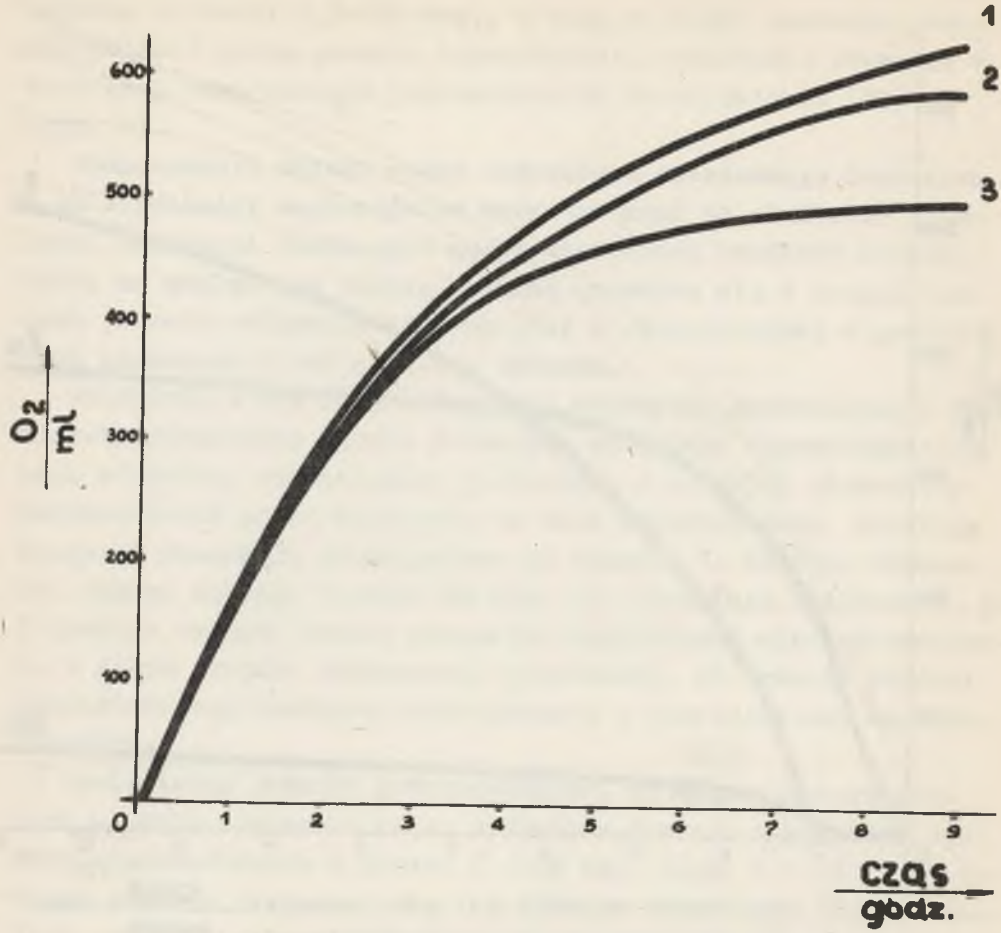
Utleniano w tym celu rafinowane ekstrakty karbamidowe z domieszką jednakowej ilości produktów rozdziału chromatograficznego aromatów, wydzielonych pierwotnie z surowych ekstraktów karbamidowych przez adsorpcję na żelu krzemionkowym. Przebieg krzywych absorpcji tlenu podano na rysunku 7. Różnice własności obydwu frakcji (podane na str. 15) pozwalają wnioskować, że I frakcja zawiera przede wszystkim węglowodory alkiloaromatyczne o małym stopniu kondensacji pierścieni, II frakcja stanowi koncentrat węglowodorów aromatycznych o pierścieniach skondensowanych.

Analogiczne badania przeprowadzono, dodając do oczyszczonych alkanów domieszki kilku wybranych frakcji ekstraktów dwumetyloformamidowych w ilości 2 i 5% wag. (rys. 8 i 9). Przy doborze frakcji kierowano się ich składem chemicznym (wyniki analizy e-d-M i spektralnej) oraz zawartością związków siarki. Przeprowadzono próby utleniania w układzie zamkniętym czystych alkanów z domieszką frakcji, charakteryzujących się dużą zawartością węglowodorów aromatycznych o skondensowanych pierścieniach i wysoką zawartością siarki (fr. 1, 3) oraz frakcji uzyskiwanych przy dalszych stopniach ekstrakcji, stanowiących koncentraty węglowodorów alkiloaromatycznych jednopierścieniowych (fr. 6, 7).



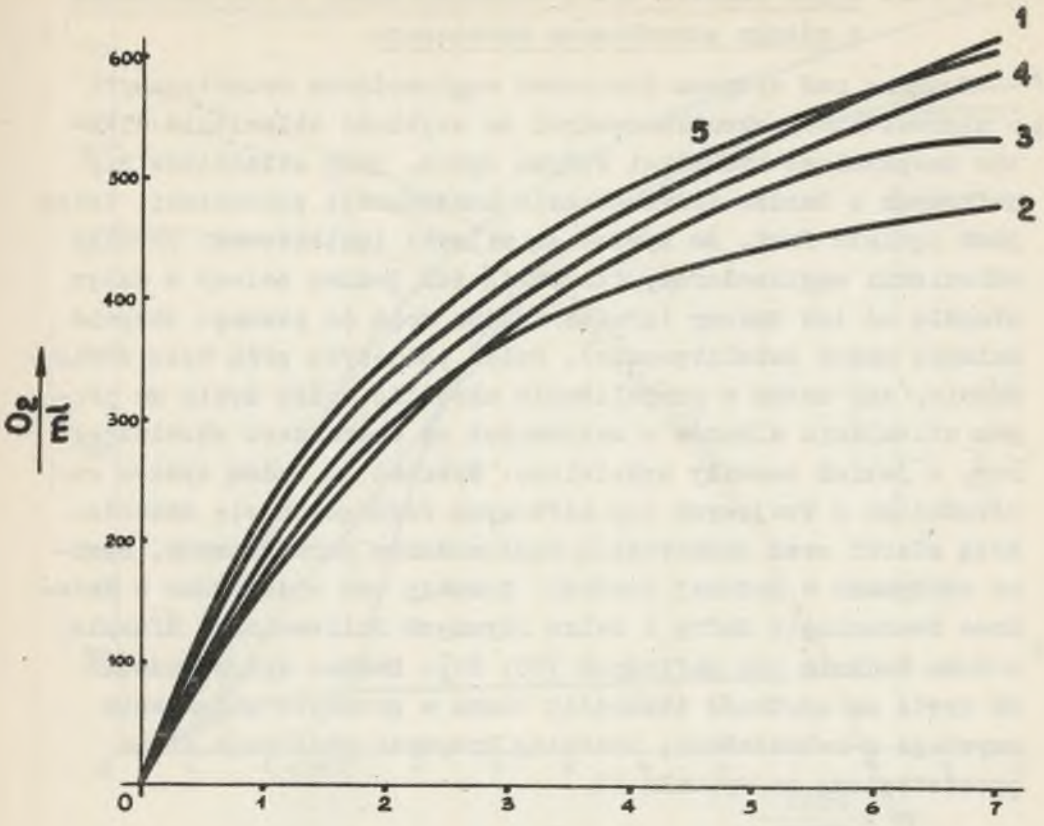
1 Ekstrakt karbamidowy
2 Ekstrakt karbamidowy +5% wag. frakcji aromatów desorbowanych mieszaniną metanol-benzen
a) frakcja I
b) frakcja II

Rys. 7. Utlenianie rafinowanych ekstraktów karbamidowych z oleju napędowego z domieszką produktów rozdziału chromatograficznego węglowodorów aromat. (temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)



1 EK rafinowany DMF (po 7 krotnej ekstrakcji)
2 EK rafinowany (wg.1) + 3-a frakcja ekstraktów DMF
3 EK rafinowany (wg.1) + 1-a frakcja ekstraktów DMF

Rys. 8. Utlenianie ekstraktów karbamidowych (EK) z oleju napędowego ekstrahowanych dwumetyloformamidem (DMF) z domieszką 2% wag. produktów ekstrakcji
(temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)



1 EK rafinowany DMF (po 7-krotnej ekstrakcji)
2 EK rafinowany (wg.1) + 1-a frakcja ekstraktów DMF
3 EK rafinowany (wg.1) + 3-a frakcja ekstraktów DMF
4 EK rafinowany (wg.1) + 6-a frakcja ekstraktów DMF
5 EK rafinowany (wg.1) + 7-a frakcja ekstraktów DMF

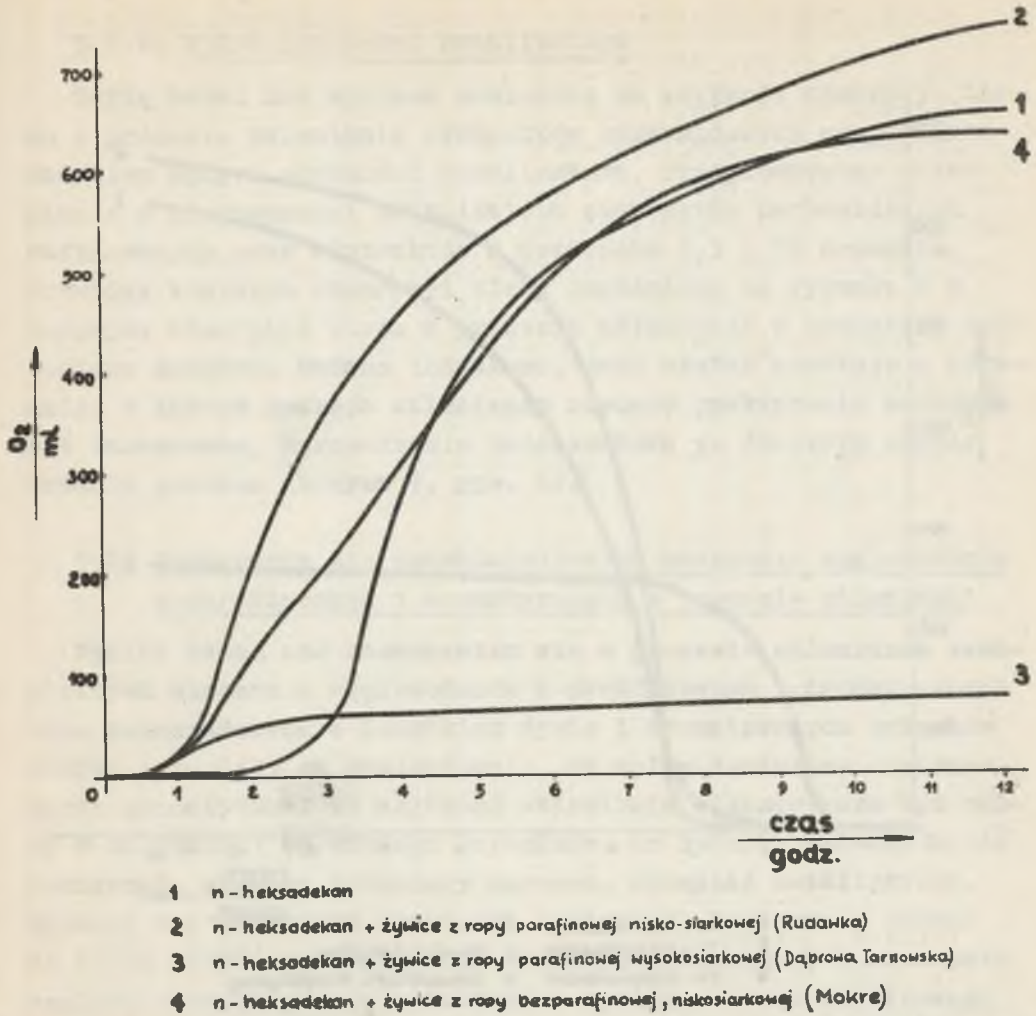
Rys. 9. Utlenianie ekstraktów karbamidowych (EK) z oleju napędowego ekstrahowanych dwumetyloformamidem (DMF) z domieszką 5% wag. produktów ekstrakcji (temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)

5.1.2. Wpływ dodatku żywic wyodrębnionych z rop naftowych o różnym charakterze chemicznym

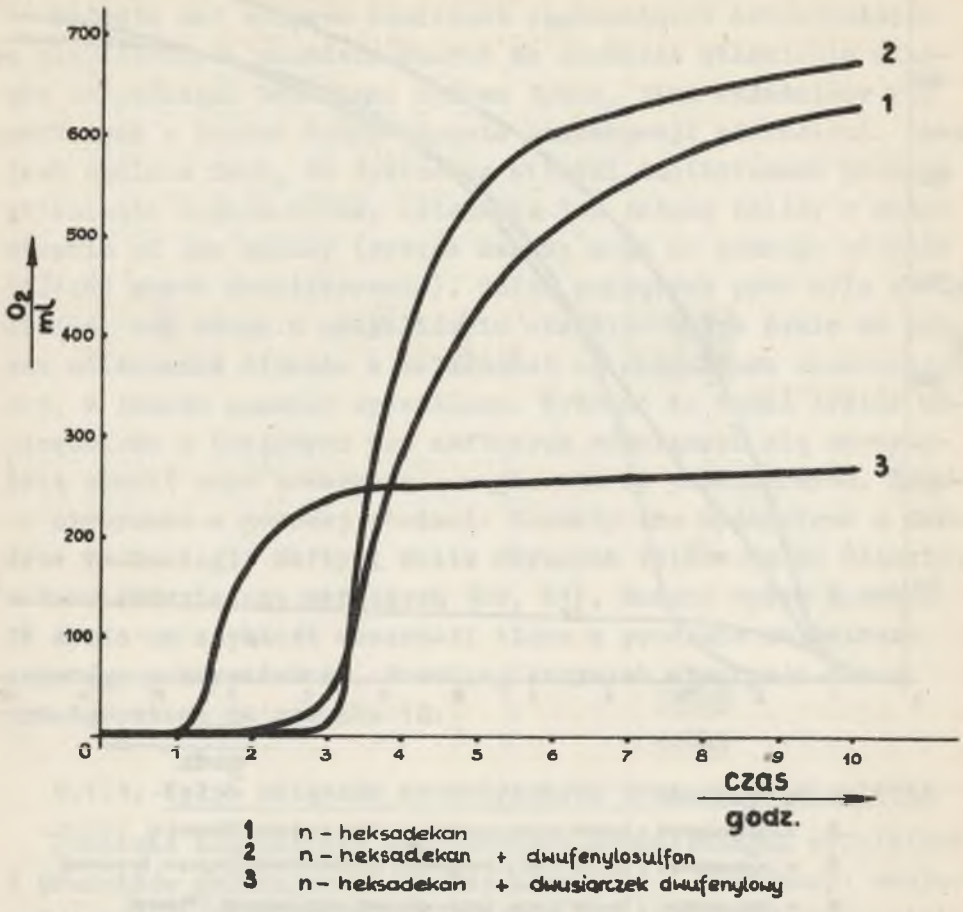
Badania nad wpływem domieszek węglowodorów aromatycznych o pierścieniach skondensowanych na szybkość utlenienia alkanów uzupełniono badaniami wpływu żywic, jako składników rop naftowych o bardzo dużym stopniu kondensacji pierścieni. Znany jest ogólnie fakt, że żywice są silnymi inhibitorami procesu utlenienia węglowodorów, działanie ich jednak zależy w dużym stopniu od ich budowy (żywice kwaśne mogą do pewnego stopnia działać nawet katalitycznie). Celem podjętych prób było stwierdzenie, czy można w przybliżeniu określić wpływ żywic na proces utleniania alkanów w zależności od charakteru chemicznego rop, z jakich zostały wydzielone. Wybrano do badań żywice wyodrębnione z krajowych rop naftowych różniących się zawartością siarki oraz zawartością węglowodorów parafinowych. Żywice otrzymano w gotowej postaci. Zostały one wydzielone w Katedrze Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki Śląskiej w toku badania rop naftowych [60, 61]. Badano wpływ dodatku 2% żywic na szybkość absorpcji tlenu w procesie utleniania czystego n-heksadekanu. Przebieg krzywych absorpcji tlenu przedstawiono na rysunku 10.

5.1.3. Wpływ związków aromatycznych zawierających siarkę

Ponieważ koncentraty węglowodorów aromatycznych wydzielone z produktów naftowych na drodze adsorpcji i ekstrakcji zawierały znaczne ilości związków siarki, przeprowadzono uzupełniające próby utleniania n-heksadekanu z domieszką związków aromatycznych zawierających siarkę. Wybrano związki o analogicznej strukturze części węglowodorowej, a różniące się tylko strukturą grupy zawierającej siarkę - dwufenylosulfon i dwusiarczek dwufenylowy. Próby przeprowadzone tylko dla dwóch wybranych aromatycznych związków siarki miały na celu uzyskanie orientacyjnych danych o wpływie domieszek tego typu związków na szybkość utleniania n-alkanów. Przebieg prób utleniania przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 10. Utlenianie n-heksadekanu z dodatkiem 2% żywic wyodrębnionych z pozostałości rop naftowych po oddestylowaniu frakcji do 200°C
(temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)



Rys. 11. Utlenianie n-heksadekanu z dodatkiem 2% wag. związków aromatycznych zawierających siarkę (temp. 130°C, 0,03% naft. Mn)

5.1.4. Wpływ obecności katalizatora

Serię badań nad wpływem domieszek na szybkość absorpcji tlenu w procesie utleniania ekstraktów karbamidowych uzupełniono badaniem wpływu obecnośoi katalizatora. Przeprowadzono utlenianie w nieobecności katalizatora ekstraktów karbamidowych rafinowanych oraz ekstraktów z domieszką 0,5 i 1% aromatów. Przebieg krzywych absorpcji tlenu zestawiono na rysunku 6 z krzywymi absorpcji tlenu w procesie utleniania w obecności naftenianu manganu. Badano dodatkowo, jaki skutek wywołuje w układzie, w którym reakcja utlenienia została praktycznie całkowicie zahamowana, wprowadzenie katalizatora po dłuższym czasie trwania procesu (krzywa 7, rys. 6).

5.2. Zachowanie się dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w procesie utleniania

Wyniki badań nad zachowaniem się w procesie utlenienia technicznych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych oraz n-heksadekanu z dodatkiem żywic i aromatycznych związków siarki pozwoliły na stwierdzenie, że wpływ domieszek o strukturze aromatycznej na szybkość utleniania alkanów może być różny w zależnośoi od szeregu czynników, do których należą: ilość domieszek, stopień przemiany surowca, obecność katalizatora, głównie zaś struktura chemiczna domieszek. Stosowanie jednak do badań przebiegu utleniania złożonych technicznych mieszanin węglowodorowych powoduje trudności wyeliminowania dodatkowego wpływu czynników ubocznych, jak np. synergetycznego działania składników, wpływu różnicy ciężaru cząsteczkowego poszczególnych składników mieszaniny, nadto uniemożliwia ścisłe określenie wpływu struktury chemicznej reagujących węglowodorów na szybkość ich utleniania, zwłaszcza wpływu węglowodorów aromatycznych charakteryzujących się dużą różnorodnością budowy. Ze względu na fakt, że ten ostatni czynnik można uważać za najbardziej decydujący o opóźniającym względnie przyspieszającym działaniu węglowodorów aromatycznych na przebieg utleniania n-alkanów, podjęto badania nad zachowaniem się w reakcji utleniania dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych

i aromatycznych o znanej strukturze, Skład ilościowy mieszanin ustalano w dwojaki sposób: Część badań przeprowadzono, stosując dodatek węglowodorów aromatycznych w ilości, odpowiadającej ilościom domieszek mieszanin aromatów stosowanych w poprzedniej serii prób (2 lub 5% wag.). Badano wówczas tylko szybkość utleniania n-alkanów w obecności niewielkich ilości domieszek węglowodorów aromatycznych. Część prób przeprowadzono, stosując znacznie wyższe koncentracje węglowodorów aromatycznych (od 20 do 66% mol) w celu wyznaczenia szybkości utleniania obydwu składników mieszaniny.

5.2.1. Wyznaczenie krzywych absorpcji tlenu i krzywych stopnia przemiany węglowodorów

Utlenianie dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych przeprowadzono za pomocą tlenu, w układzie zamkniętym. Większość prób prowadzono w obecności naftenianu manganu jako katalizatora, w temperaturze stosowanej przy utlenianiu ekstraktów karbamidowych (130 lub 140°C). Tylko węglowodory C_8 ze względu na ich niską temperaturę wrzenia utleniano w temp. 120°C. Dobierano składniki mieszaniny o tej samej ilości atomów węgla w cząsteczce, aby wyeliminować wpływ ciężaru cząsteczkowego. Kontrolę przebiegu utleniania prowadzono na podstawie ilości zużytego tlenu. Dla większości prób utlenienia węglowodorów C_8 - C_{12} przeprowadzono również oznaczenie zmiany koncentracji reagujących węglowodorów na podstawie wyników analizy chromatograficznej. Dane te posłużyły do obliczenia stopnia przemiany węglowodorów wyrażonego w procentach wyjściowej ich koncentracji.

W opisany wyżej sposób przeprowadzono badania zachowania się w procesie utleniania następujących mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych:

Węglowodory C_8: n-oktan w mieszaninie z etylobenzenem, p-ksylenem i m-ksylenem,

" C_9: n-nonan w mieszaninie z kumenem, pseudokumenem i mezytylenem,

Węglowodory C_{10}: n-dekan w mieszaninie z p-cymenem, z trzema pochodnymi butylowymi benzenu, z naftalenem, tetraliną i 1,2-dwuhydronaftalenem,

" C_{11}: n-undekan z α- i β-metylonaftalenem i izoamylobenzenem,

" C_{12}: n-dodekan w mieszaninie z n-heksylobenzenem, α-etylonaftalenem, fenylocykloheksanem, dwufenylem i 1,6-dwumetylonaftalenem,

" C_{14}: n-tetradekan z n-oktylobenzenem i 9-metyloantracenem[x],

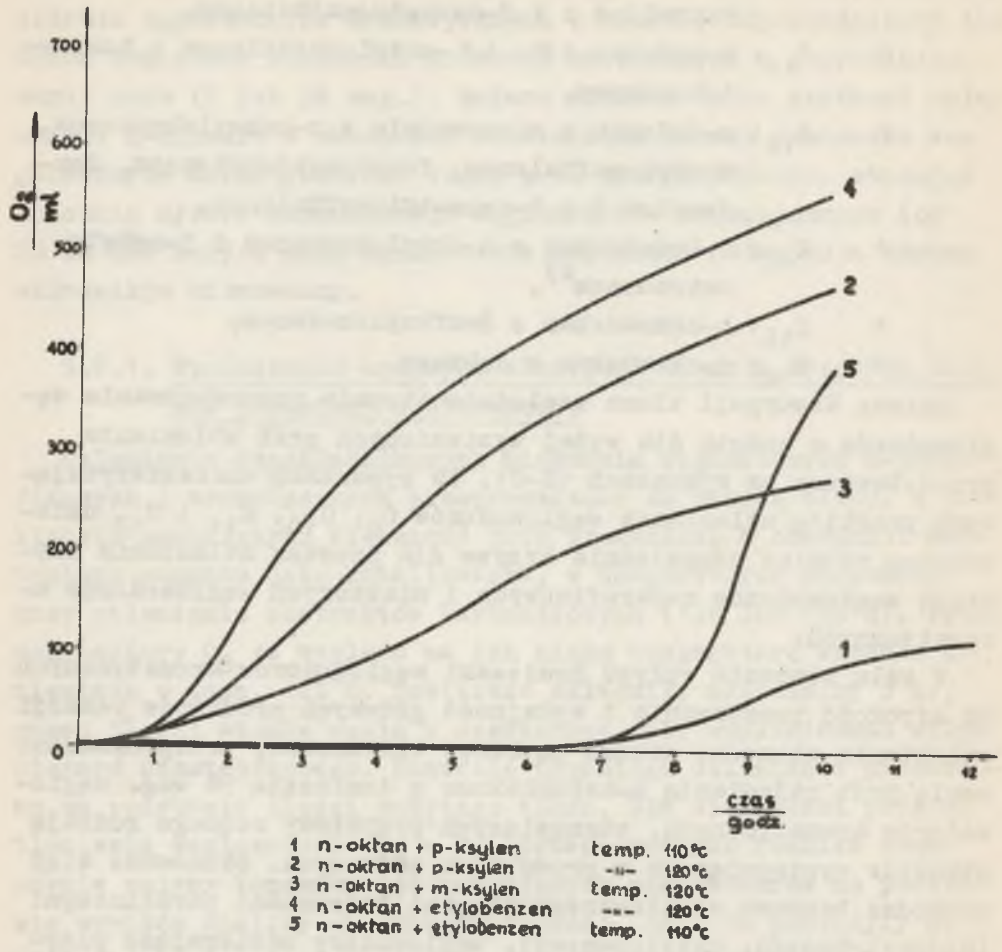
" C_{16}: n-heksadekan z dwufenylobutanem,

" C_{18}: n-oktadekan z dobanem.

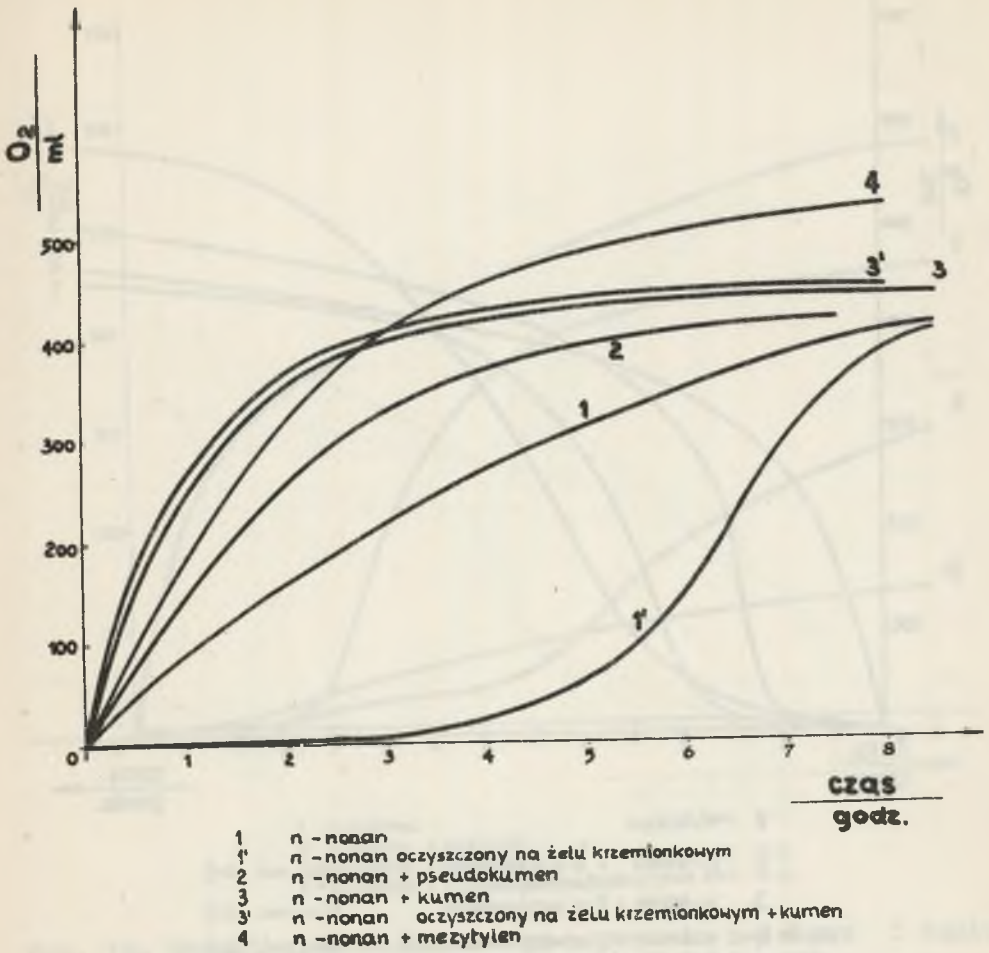
Zmianę absorpcji tlenu względnie stopnia przereagowania węglowodorów w czasie dla wyżej wymienionych prób utleniania przedstawiono na rysunkach 12-21. Na rysunkach charakteryzujących przebieg utleniania węglowodorów C_9, C_{10}, C_{11} i C_{12} umieszczono również odpowiednie krzywe dla procesu utleniania czystych węglowodorów n-parafinowych i niektórych węglowodorów aromatycznych.

W celu zbadania wpływu domieszki węglowodorów aromatycznych na szybkość powstawania i wydajność głównych produktów reakcji utleniania alkanów, jakimi są kwasy tłuszczowe, przeprowadzono serię prób utleniania n-heksadekanu z domieszką 5% wag. węglowodorów aromatycznych, stanowiących przykłady różnego rodzaju struktur występujących w produktach naftowych. Stosowano więc pochodne benzenu alkilowanego długimi łańcuchami parafinowymi (dodecylobenzen, oktylobenzen), węglowodory zawierające pierścienie podwójne skondensowane (α-metylonaftalen) i nieskondensowane (benzylo-m-ksylen) oraz pierścienie mieszane aromatyczno-naftenowe (cykloheksylo-m-ksylen). Utlenianie prowadzono w aparaturze z ciągłym dopływem powietrza. Przebieg procesu kontrolowano na podstawie liczb kwasowych prób oksydatu pobieranych w czasie utlenienia, a końcowy efekt stwierdzano na podstawie wydajności kwasów tłuszczowych wydzielanych z oksydatu przez zmydlenie. Wyniki tej serii prób podano na rysunku 22.

[x] Z powodu braku n-pentadekanu 9-metyloantracen utleniano w mieszaninie z n-tetradekanem.

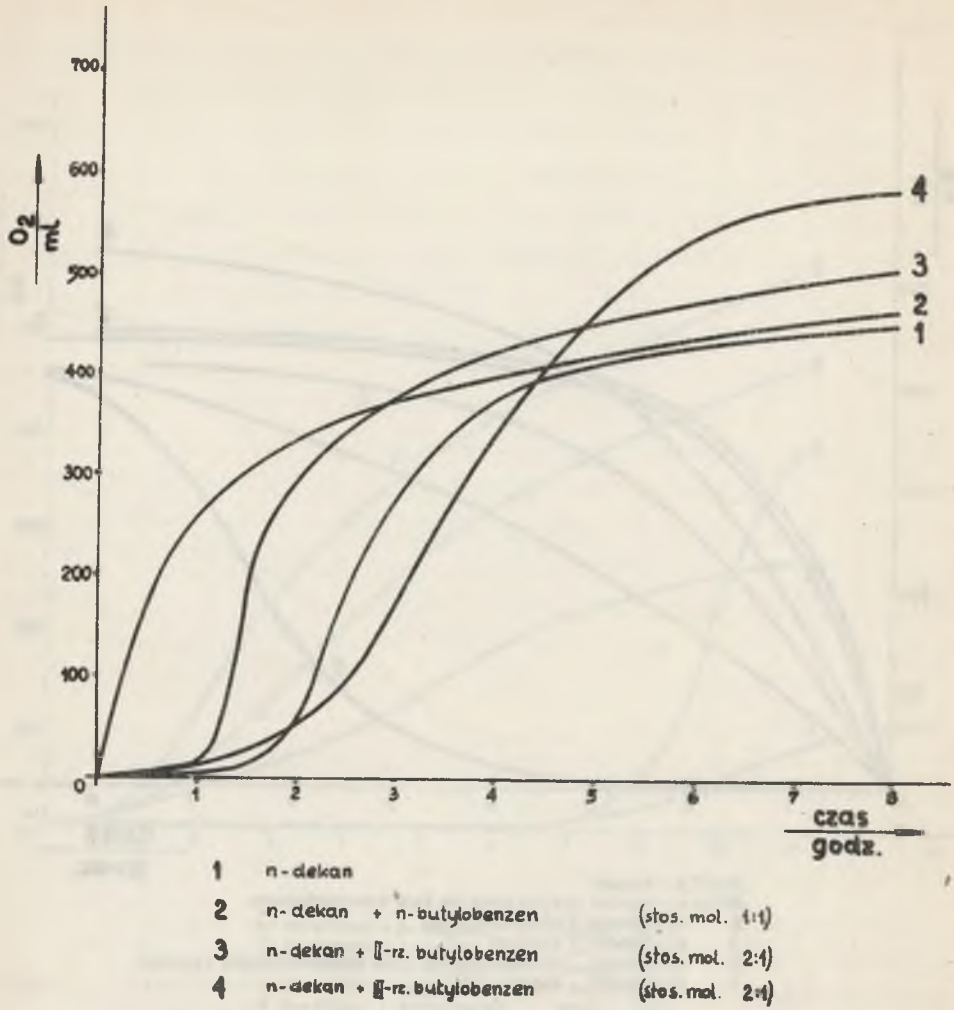


Rys. 12. Utlenianie mieszanin n-oktanu i węglowodorów aromatycznych
(stos.mol. 2:1; 0,03% naft. Mn)

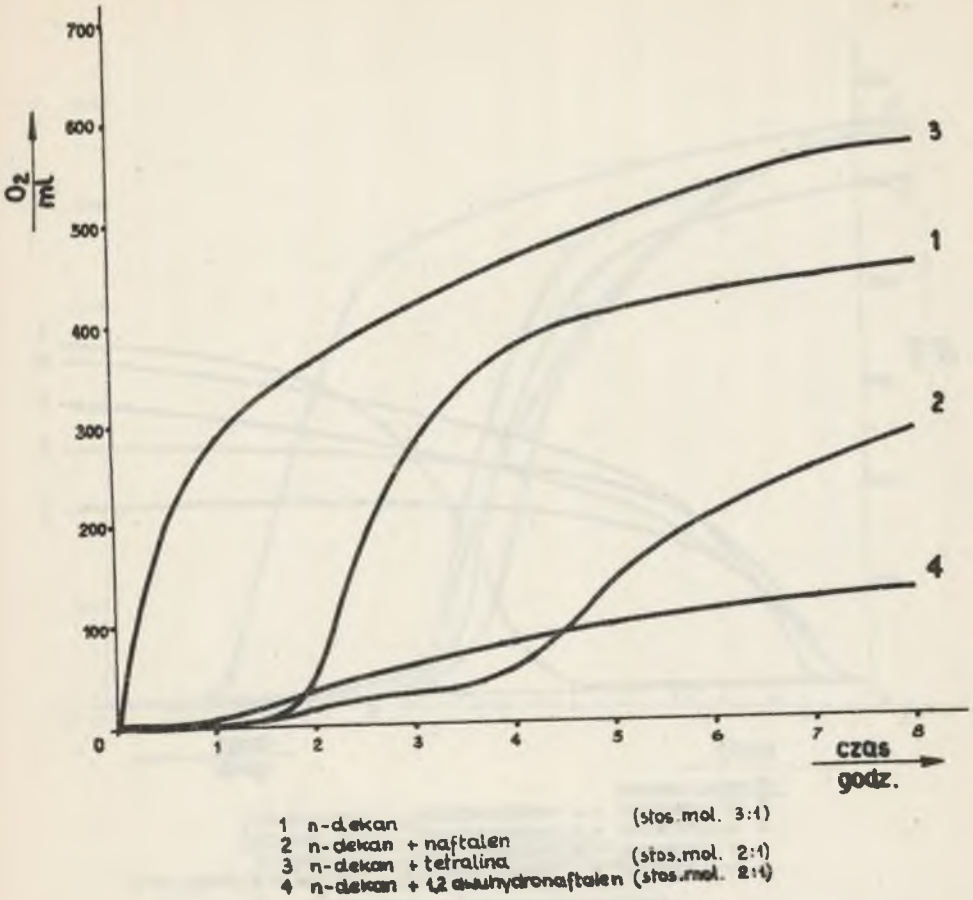


1 n -nonan
1' n -nonan oczyszczony na żelu krzemionkowym
2 n -nonan + pseudokumen
3 n -nonan + kumen
3' n -nonan oczyszczony na żelu krzemionkowym + kumen
4 n -nonan + mezytylen

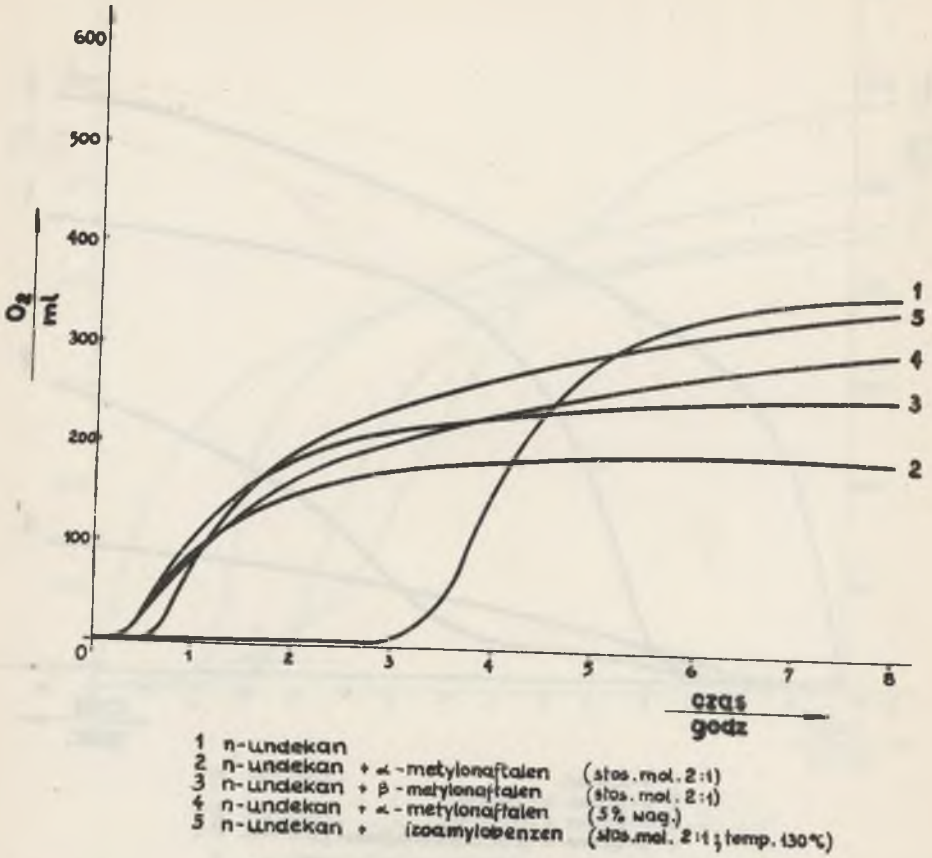
Rys. 13. Utlenianie n-nonanu oraz mieszanin n-nonanu i węglowodorów aromatycznych
(temp. 130°C; kat. 0,03% naft. Mn; stos.mol. 2:1)



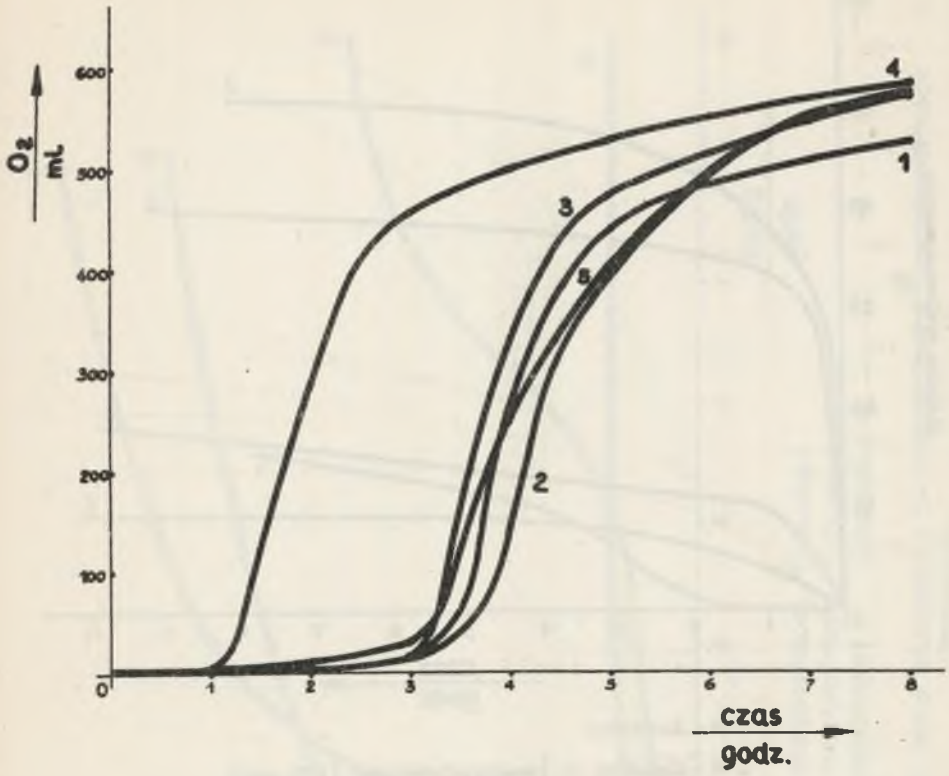
Rys. 14. Utlenianie n-dekanu oraz mieszanin n-dekanu i budylowych pochodnych benzenu (temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)



Rys. 15. Utlenianie n-dekanu oraz mieszanin n-dekanu i węglowodorów aromatycznych dwupierścieniowych (temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)

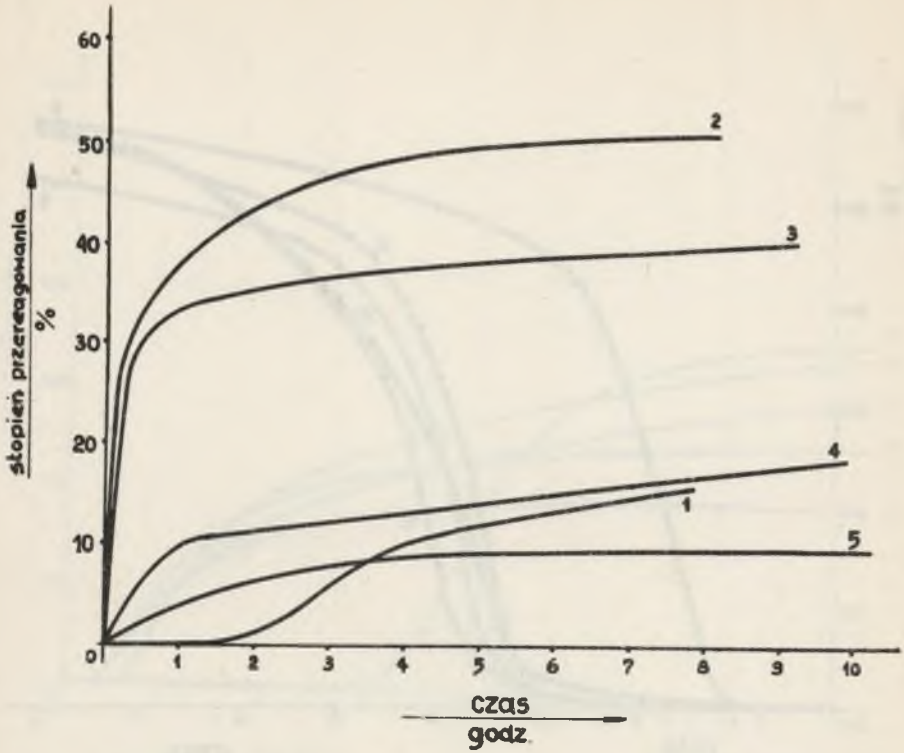


Rys. 16. Utlenianie n-undekanu oraz mieszanin n-undekanu i węglowodorów aromatycznych (temp. 140°C; 0,03% naft. Mn)



1 - n-dodekan
2 - n-dodekan + α-etylonaftalen
3 - n-dodekan + n-heksylobenzen
4 - n-dodekan + fenylocykloheksan
5 - n-dodekan + 1,6 dwumetylonaftalen

Rys. 17. Utlenianie n-dodekanu z dodatkiem 2% wag. węglowodorów aromatycznych (temp. 130°C, 0,03% naft. Mn)



1 n - dodekan

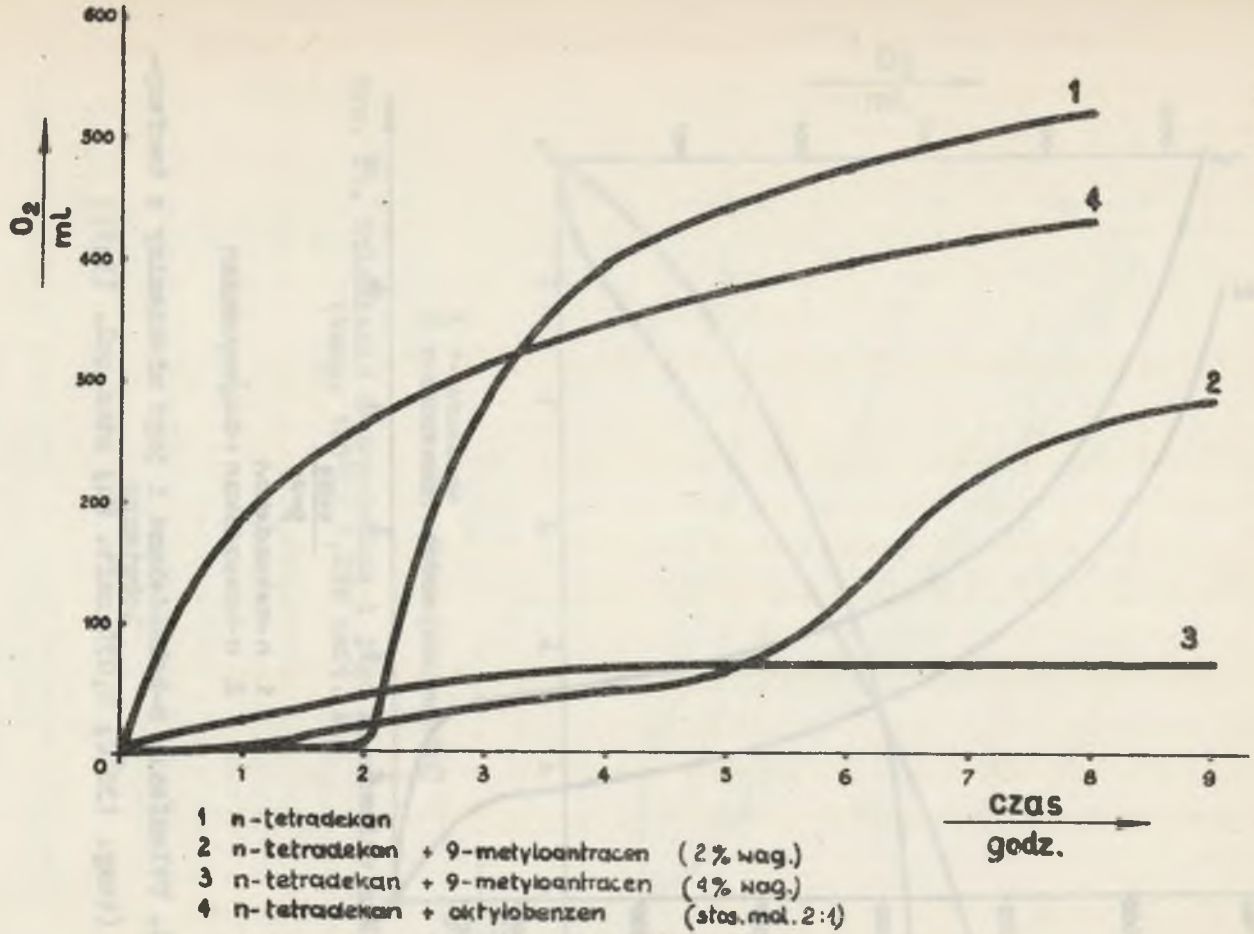
2 n - dodekan + fenylocykloheksan (2% wag.)

3 n - dodekan + fenylocykloheksan (stos.mol. 2:1)

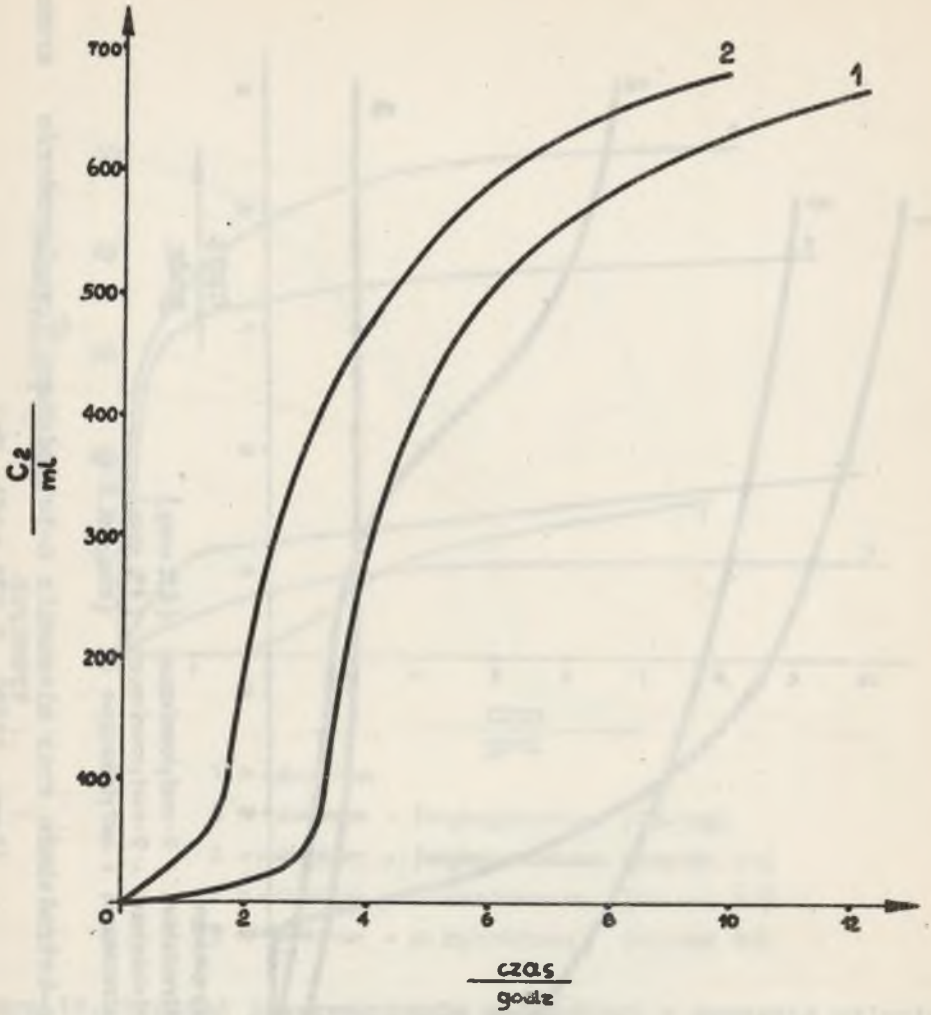
4 n - dodekan + n-heksylobenzen (stos.mol 3:1)

5 n - dodekan + α- etylonaftalen (stos.mol. 3:1)

Rys.18. Stopień przereagowania n-dodekanu w procesie utleniania w obecności węglowodorów aromatycznych (temp. 130°C; kat.: 0,03% naft. Mn)

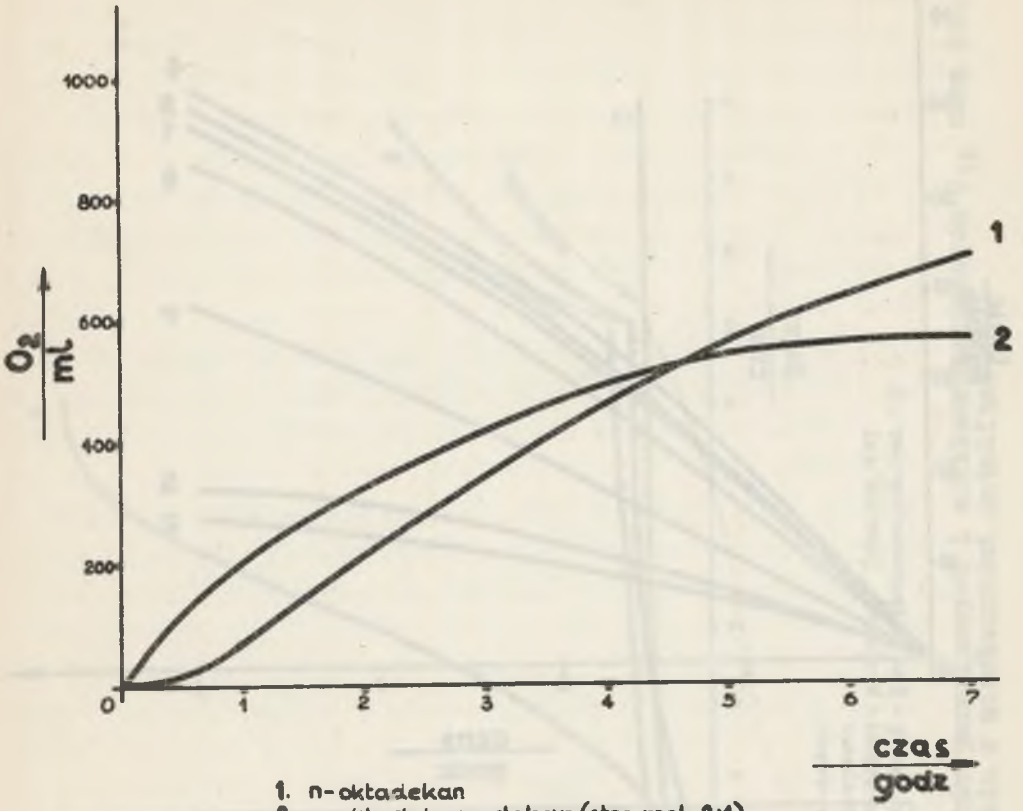


Rys. 19. Utlenianie n-tetradekanu oraz mieszanin n-tetradekanu i węglowodorów aromatycznych
(temp. 130°C, 0,03% naft. Mn)

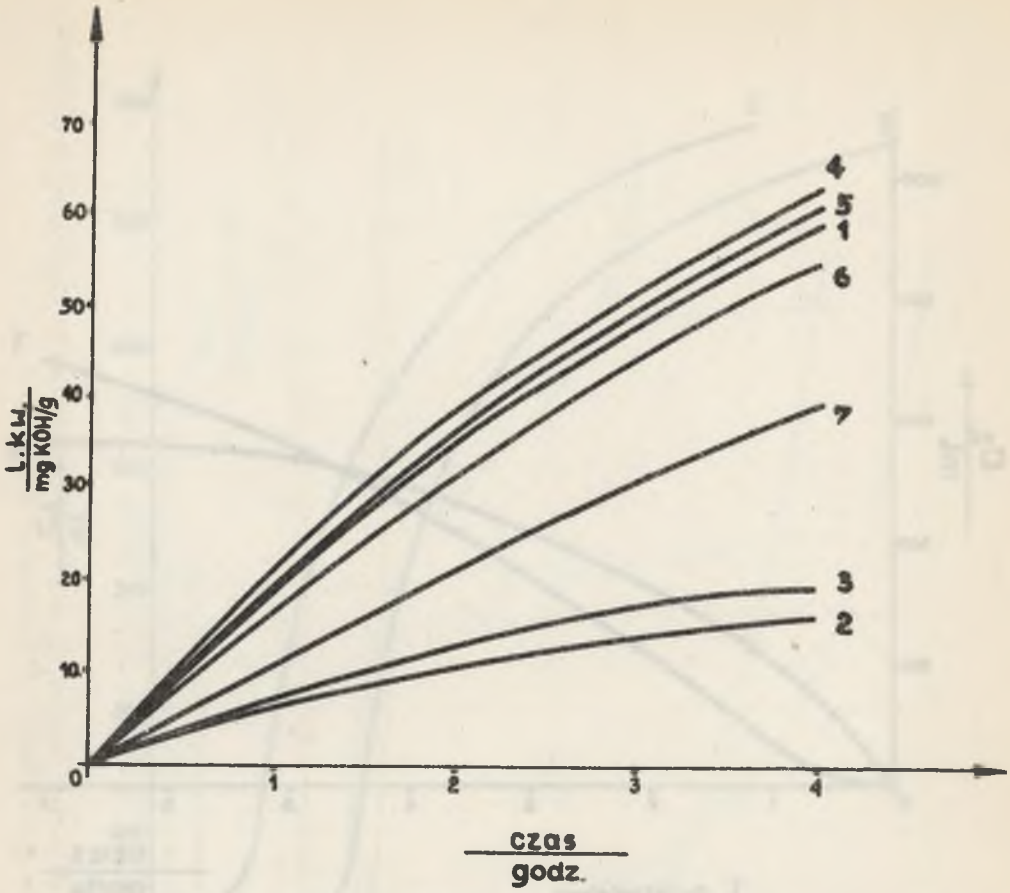


1. n-heksadekan
2. n-heksadekan + dwufenylobutan

Rys. 20. Utlenianie n-heksadekanu i jego mieszaniny z dwufenylobutanem
(temp. 130°C; 0,03% naft. Mn; stos.mol. (3:1))

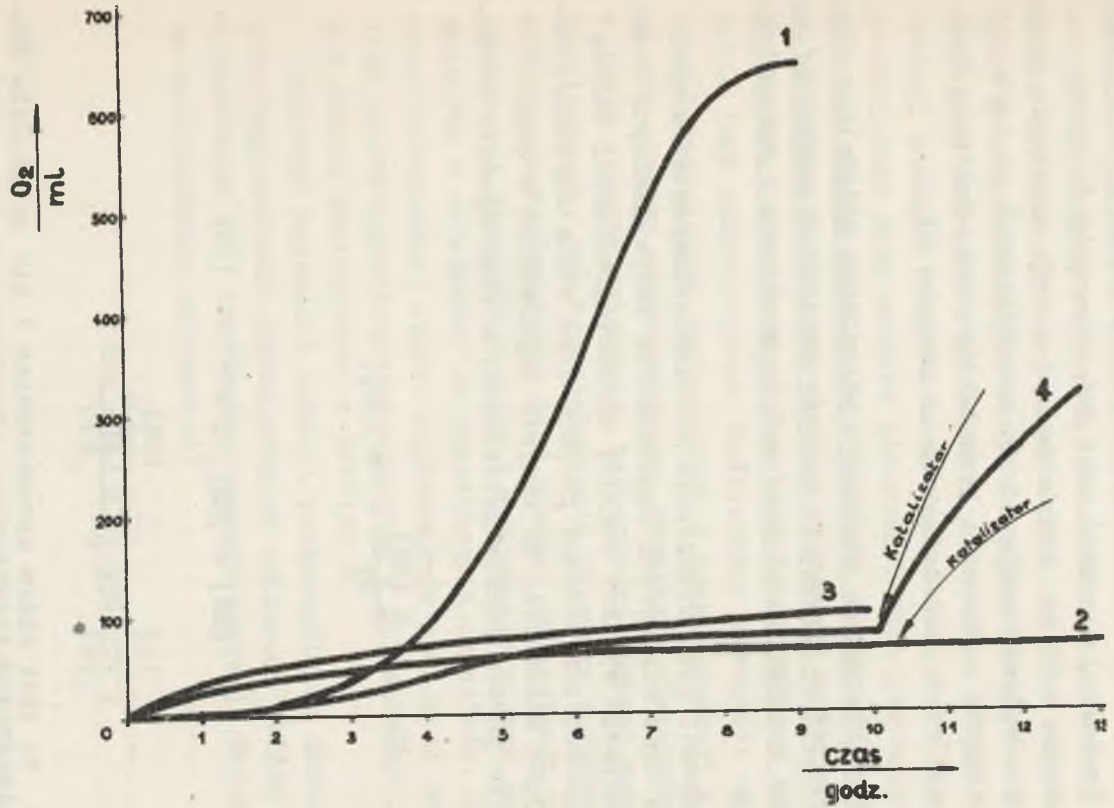


Rys. 21. Utlenianie n-oktadekanu i jego mieszaniny z dobanem (temp. 120°C; 0,03% naft. Mn)



		Wydajność surowych kwasów tłuszczowych % wag.
1	n - heksadekan	13,7
2	n - heksadekan + dodecylonaftalen	3,7
3	n - heksadekan + α-metylonaftalen	4,6
4	n - heksadekan + dodecylobenzen	14,9
5	n - heksadekan + oktylobenzen	14,7
6	n - heksadekan + cykloheksylo-m-ksylen	–
7	n - heksadekan + benzylo-m-ksylen	11,6

Rys. 22. Utlenianie n-heksadekanu z domieszką 5% wag. węglowodorów aromatycznych
(temp. 140°C; 0,03% naft. Mn)



1. n-dekan
2. p-cymen
3. n-dekan + p-cymen (stos.mol. 1:1)
4. n-dekan + II-rz. butylobenzen (stos.mol. 1:1)

Rys. 23. Utlenianie węglowodorów parafinowych i alkiloaromatycznych C_{10} oraz ich mieszanin w nieobecności katalizatora

Wyniki prób utleniania bez katalizatora ekstraktów karbamidowych z domieszką aromatów wykazały duże różnice szybkości reakcji w porównaniu z szybkością utleniania ekstraktów o tym samym stopniu czystości w obecności katalizatora. Wobec tego przeprowadzono próby utleniania bez katalizatora czystych węglowodorów (n-dekan, p-cymen) oraz ich mieszanin (n-dekan - p-cymen, n-dekan - II rz. butylobenzen) w celu uzyskania bliższych danych o wpływie węglowodorów aromatycznych na szybkość utleniania alkanów w procesie bezkatalitycznym. Przebieg krzywych absorpcji tlenu przedstawiono na rysunku 23.

5.2.2. Charakterystyka szybkości utleniania składników mieszaniny na podstawie wyników analizy chromatograficznej i spektralnej oraz metodą graficzną i matematyczną

Dla większości prób utlenienia dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów oraz niektórych węglowodorów indywidualnych oznaczono na podstawie wyników analizy chromatograficznej zmianę stężenia węglowodorów podczas procesu oraz stałe szybkości reakcji. Przyjęto założenie, że zużycie węglowodoru w czasie przebiega jako proces jednocząsteczkowy, a więc zgodnie z równaniem:

$$\frac{d\,[RH]}{dt} = -k\,[RH],$$

skąd

$$[RH] = [RH]_o \cdot e^{-kt}$$

$$-k = \frac{\ln \frac{[RH]_o}{[RH]}}{t}$$

Założenie to jest dużym uproszczeniem i nie uwzględnia złożonego mechanizmu reakcji, zwłaszcza dalszych stadiów procesu. Jak nadmieniono poprzednio, nawet zapoczątkowanie łańcucha reakcji może przebiegać nie tylko według reakcji pierwszego rzędu

($RH \longrightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$), lecz również jako reakcja trójcząsteczkowa ($2\ RH + O_2 \longrightarrow 2\ R^{\cdot} + H_2O_2$). Równania szybkości reakcji utleniania dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych nie można przedstawić ze względu na złożony charakter reakcji w postaci równania n-tego rzędu, w którym "n" byłoby liczbą całkowitą. Trudność w ilościowym ujęciu kinetyki tej reakcji tkwi m.in. w tym, że tlen zużywa się nie tylko w bezpośredniej reakcji z węglowodorem, lecz również w reakcjach wtórnych z produktami pośrednimi oraz w możliwości reakcji pomiędzy cząsteczkami węglowodoru i wodoronadtlenku powstającego jako produkt pierwotny. Mimo powyższych trudności ścisłego ilościowego ujęcia kinetyki procesu w całości, uważano za celowe oznaczenie szybkości reakcji zużycia węglowodorów według w/w równania, bez uwzględniania drogi na jakiej to zużycie jest uskuteczniane. Zestawienie szybkości zmiany koncentracji reagujących węglowodorów w czasie reakcji w zależności od ich ciężaru cząsteczkowego, struktury chemicznej, stosunku w jakim zostały zmieszane, temperatury reakcji oraz obecności katalizatora, jak też zestawienie stosunku szybkości reakcji składowych węglowodorów daje możność znalezienia pewnych prawidłowości kinetyki procesu i wzajemnego wpływu składników reagujących w zależności od wymienionych czynników. Koncentrację nieprzereagowanej części węglowodorów oznaczono za pomocą analizy chromatograficznej i wyrażono w milimolach/l. Zestawienie w/w danych zamieszczono w tablicy 4.

Stosunek szybkości reakcji poszczególnych składników mieszaniny węglowodorów został również obliczony według opisanej w literaturze [62] tzw. metody konkurencyjnej. Metoda ta polega na wykorzystaniu zależności:

$$\log \frac{[A]}{[A]_o} = \frac{k_1}{k_2} \log \frac{[B]}{[B]_o},$$

gdzie:

$[A]_o$, $[B]_o$ - początkowe koncentracje substanoji A i B.

Charakterystyka szybkości reakcji utleniania dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych

Lp.	Stężenie w molil/l		Stosunek molowy	Temperatura reakcji °C	Czas reakcji min	Stałe szybkości reakcji min^{-1}		k_2/k_1		
	węglowodór n-parafinowy	węglowodór aromatyczny				węglowodór n-parafinowy $k_1 \cdot 10^4$	węglowodór aromatyczny $k_2 \cdot 10^4$	obliczony z pom. δ_7	obliczony metodą konkurencyjną	
									początkowe stadium reakcji	dalszy stopień przereagowania
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	n-oktan	etylobenzen	2:1							
	4,39	2,20			0					
	4,30	2,13			360	0,05	0,91	1,63	1,65	
	4,02	1,91			513	1,69	2,78	1,64		
	3,97	1,82		110	600	1,67	3,11	1,86		1,98
	3,92	1,74			850	1,35	2,70	1,99		
	3,85	1,68			995	1,31	2,66	2,03		
2	n-oktan	etylobenzen	2:1							
	4,45	2,22			0					
	4,07	1,93			174	5,05	8,19	1,52	1,56	
	4,05	1,97			356	2,65	6,21	2,34		
	3,98	1,68		120	630	1,76	4,48	2,55		2,60
	3,95	1,57			990	1,32	3,51	2,65		
	2,79	1,45			1230	1,31	3,48	2,66		
3	n-oktan	m-ksylen	2:1							
	4,46	2,23			0					
	4,20	1,98			180	3,34	5,99	1,79	1,80	
	4,02	1,94			360	2,96	3,93	1,33		
	3,91	1,89		120	600	2,22	2,80	1,26		1,23
	3,69	1,75			1065	1,81	2,33	1,28		
	3,66	1,73			1245	1,61	2,06	1,27		
4	n-oktan	p-ksylen	2:1							
	4,41	2,21			0					
	4,01	1,96			180	5,40	6,40	1,18	1,20	
	3,94	1,88			360	3,21	4,41	1,38		
	3,86	1,83		120	545	2,47	3,54	1,43		1,45
	3,56	1,62			1000	2,14	3,09	1,44		
	3,26	1,48			1330	1,99	2,93	1,47		
5	n-nonan									
	5,45				0					
	5,40				60	2,01				
	5,18				120	4,19				
	4,90			130	480	2,19				
	4,67				780	1,99				
	4,58				1080	1,56				
	4,45				1410	1,39				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6		pseudokumen								
		7,14			0					
		6,09			35		45,70			
		5,90			94		20,60			
		5,63		130	255		9,75			
		5,34			346		8,35			
		5,16			458		7,18			
		4,55			638		7,04			
7	n-nonan	pseudokumen	1:1							
	2,89	2,89			0					
	2,64	2,59			39	23,92	28,50	1,19	1 ,21	
	2,56	2,47			98	12,39	16,00	1,29		
	2,54	2,38		130	165	7,75	11,61	1,49		1,59
	2,49	2,24			380	3,99	6,77	1,69		
	2,46	2,17			480	3,38	5,92	1,74		
	2,41	2,13			600	3,04	5,08	1,67		
8	n-nonan	pseudokumen	2:1							
	4,06	2,03			0					
	3,66	1,73			90	10,29	17,78	1,73	1,75	
	3,61	1,65			180	6,53	11,29	1,73		
	3,55	1,54		130	300	4,52	9,05	2,01		2,20
	3,52	1,50			420	3,42	7,11	2,08		
	3,49	1,47			480	3,14	6,70	2,14		
	3,43	1,38			635	2,67	6,07	2,26		
9	n-nonan	kumen	2:1							
	3,99	2,02			0					
	3,67	1,69			53	15,80	34,20	2,16	2,10	
	3,58	1,60			120	9,15	19,11	2,09		
	3,53	1,52		130	270	4,48	10,60	2,36		2,57
	3,51	1,47			370	3,45	8,58	2,49		
	3,42	1,35			480	3,24	8,44	2,60		
	3,34	1,25			600	2,95	7,99	2,71		
	3,20	1,08			780	2,83	7,94	2,70		
10	n-nonan oczyszczony z żelu krzem.	kumen	2:1							
	4,00	2,01			0					
	3,71	1,69		130	45	16,60	38,61	2,32		
	3,58	1,58			120	9,03	20,09	2,23		
	3,53	1,49			330	3,71	8,97	2,42		
11	n-nonan	mezytylen	2:1							
	3,98	1,99			0					
	3,63	1,80			65	14,21	15,71	1,11	1,12	
	3,21	1,42		130	300	7,02	10,40	1,63		1,78
	2,96	1,19			650	4,58	7,94	1,74		
	2,86	1,06			950	3,47	6,65	1,91		

od. tablicy 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	n-dekan									
	5,07				0					
	4,54				615	1,82				
	4,36			110	763	1,96				
	4,14				1010	2,03				
	4,03				1280	1,79				
13	n-dekan									
	5,12				0					
	5,06				90	0,46				
	4,65				152	6,20				
	4,52			130	295	4,22				
	4,39				540	2,84				
	4,24				690	2,73				
14		p-cymen								
		6,36			0					
		4,75			52		56,03			
		4,71		110	100		30,12			
		4,53			480		7,03			
		4,49			600		5,82			
15		p-cymen								
		6,37			0					
		5,57			105		13,00			
		5,15		130	480		4,43			
		4,81			600		4,23			
16	n-dekan bez katal									
	5,09				0					
	4,96				292	0,91				
	4,92				374	0,95				
	4,80			130	440	1,36				
	4,57				700	1,53				
	4,36				1140	1,35				
17	n-dekan	p-cymen	0,5:1							
	1,98	3,93			0					
	1,88	3,37			38	13,51	39,53	2,63	2,56	
	1,84	3,25			90	8,19	20,90	2,56		
	1,79	3,07		130	150	6,90	16,60	2,40		2,70
	1,78	2,96			360	2,96	7,86	2,65		
	1,77	2,88			480	2,33	6,47	2,77		
	1,76	2,85			600	1,94	5,43	2,80		
18	n-dekan	p-cymen	1:1							
	2,83	2,85			0					
	2,64	2,36			36	18,90	52,10	2,74	2,70	
	2,58	2,24			90	10,40	26,90	2,59		
	2,52	2,02		130	210	5,56	16,31	2,94		3,20
	2,50	1,88			460	2,73	9,11	3,32		
	2,46	1,73			630	2,22	7,17	3,22		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
19	n-dekan	p-cymen	2:1							
	3,64	1,80			0					
	3,42	1,49			32	20,61	58,62	2,85	2,84	
	3,27	1,37			90	10,40	32,51	2,94		
	3,23	1,24		130	210	5,59	17,84	3,18		3,30
	3,18	1,15			360	3,77	12,40	3,29		
	3,14	1,12			420	3,51	11,30	3,22		
	3,05	0,97			660	2,72	9,33	3,43		
20	n-dekan	p-cymen	3:1							
	4,10	1,30			0					
	3,76	1,07			32	26,01	59,22	2,28	2,30	
	3,70	0,96			90	14,60	34,10	2,33		
	3,60	0,87		130	210	6,14	19,10	3,12		3,45
	3,49	0,78			360	4,48	14,25	3,17		
	3,44	0,72			480	3,63	12,36	3,40		
	3,36	0,63			660	3,00	11,00	3,68		
21	n-dekan	p-cymen	4:1							
	4,27	1,06			0					
	4,05	0,93			30	18,30	44,50	2,43	2,46	
	4,00	0,90			90	7,48	18,41	2,46		
	3,99	0,86		130	210	3,20	9,90	3,09		3,75
	3,98	0,82			360	1,92	7,22	3,75		
	3,93	0,76			480	1,74	6,92	3,98		
22	n-dekan	n-butyloben-zen	1:1							
	2,82	2,82			0					
	2,64	2,51			45	14,70	25,91	1,77	1,75	
	2,54	2,33			462	2,28	4,12	1,81		
	2,46	2,18		130	637	2,15	4,06	1,89		1,83
	2,36	2,06			830	2,14	3,79	1,78		
	2,28	1,92			1100	1,94	3,50	1,81		
23	n-dekan	n-butyloben-zen	3:1							
	4,07	1,35			0					
	3,74	1,13			105	8,26	17,01	2,05	2,04	
	3,65	1,07		130	390	2,82	5,85	2,07		2,07
	3,54	1,02			510	2,73	5,46	2,00		
	3,38	0,92			760	2,42	5,04	2,08		
24	n-dekan	II-rz. butylo-benzen	1:1							
	2,86	2,82			0					
	2,58	2,68			285	3,81	1,95	0,51	0,52	
	2,55	2,64		110	360	3,29	1,75	0,53		0,87
	2,48	2,48			840	1,68	1,52	0,90		
	2,44	2,42			1020	1,62	1,47	0,91		
	2,44	2,42			1200	1,37	1,28	0,94		
25	n-dekan	II-rz. butylo-benzen	1:1							
	2,84	2,84			. 0					
	2,63	2,32			88	8,84	22,81	2,56	2,53	
	2,56	2,26		130	259	4,92	7,62	1,73		1,64
	2,43	2,23			394	4,01	6,15	1,53		
	2,21	1,88			698	3,65	5,91	1,62		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
26	n-dekan	II-rz.butylobenzen	1:1							
	2,86 bez katalizatora 2,82	2,89 bez katalizatora 2,86 2,84		130	0 300 600	0,23 0,22	0,34 0,31	1,45 1,36		
	2,56 katalizatora 2,44	2,52 katalizatora 2,25			825 1072	1,30 1,49	1,76 2,32	1,36 1,55		
27	n-dekan	II-rz. butylobensen	2:1							
	3,61 3,39 3,29 3,24 3,13 3,05	1,77 1,63 1,54 1,46 1,38 1,30		130	0 92 253 540 720 870	7,53 3,68 2,03 1,96 1,93	10,81 5,61 3,58 3,45 3,35	1,44 1,53 1,77 1,76 1,74	1,45	1,75
28	n-dekan	II-rz. butylobensen	2:1							
	3,66 3,43 3,31 3,28 3,17 3,10	1,80 1,44 1,39 1,36 1,26 1,19		140	0 66 232 360 540 660	9,71 4,40 3,14 2,67 2,52	33,30 11,31 7,76 6,65 6,30	3,43 2,56 2,47 2,45 2,50	3,37	2,53
29	n-dekan	III-rz. butylobensen	2:1							
	3,74 3,49 3,35 3,29 3,16 3,06 3,00			130	0 195 285 460 630 780 900	3,62 3,84 2,80 2,67 2,58 2,46				
30	n-dekan	1,2 dwuhydronaftalen	2:1							
	3,76 3,54 3,46	1,91 1,64 1,64		130	0 360 510	1,72 1,65	4,35 3,65	2,53 1,86		
31	n-dekan	tetralina	2:1							
	3,76 3,46 3,44 3,42 3,42	1,88 1,65 1,29 1,21 1,21		130	0 34 230 540 720	24,30 3,82 1,77 1,32	38,31 17,00 8,13 6,10	1,57 4,33 4,59 4,62	1,51	4,60
32	n-dodekan									
	4,33 4,22 3,94 3,88 3,79 3,74 3,65			130	0 120 215 242 302 400 465	0,84 4,54 4,47 4,40 3,81 3,69				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
33	n-dodekan	fenylocy-klohekzan	2:1							
	3,20	1,60			0					
	2,95	1,36			55	14,80	34,91	2,36	2,37	
	2,87	1,18			197	5,52	15,10	2,73		
	2,84	1,10		110	285	4,17	13,12	3,14		3,21
	2,82	1,07			360	3,22	11,30	3,47		
	2,78	1,01			480	2,86	9,56	3,34		
34	n-dodekan	fenylocy-klohekzan	2:1							
	3,17	1,59			0					
	2,12	0,99			62	63,40	76,21	1,20	1,17	
	1,98	0,92			180	25,71	30,42	1,18		
	1,94	0,87			315	15,30	18,81	1,23		
	1,90	0,84		130	450	11,20	14,20	1,27		1,37
	1,87	0,80			550	9,51	12,51	1,32		
	1,85	0,75			720	7,24	10,42	1,43		
	1,81	0,69			890	6,10	9,30	1,53		
35	n-dodekan	fenylocy-klohekzan	2% fenylocykl.							
	4,31	0,074			0					
	2,67	0,044			56	85,41	91,72	1,08		
	2,50	0,040			98	55,50	61,80	1,12		
	2,34	0,036		130	135	45,21	53,42	1,18		
	2,18	0,033			300	22,70	27,20	1,20		
	2,11	0,032			480	14,80	17,61	1,19		
36	n-dodekan	n-heksylo-benzen	3:1							
	3,36	1,12			0					
	3,10	0,96			70	11,31	22,12	1,94	1,93	
	2,96	0,88			120	10,30	20,41	1,98		
	2,91	0,84		130	240	5,94	11,92	2,01		1,97
	2,81	0,79			480	3,67	7,13	1,95		
	2,74	0,75			566	3,62	7,09	1,96		
37	n-dodekan	α-stylo-naftalen	3:1							
	3,06	1,01			0					
	2,96	1,01			60	5,77	-			
	2,88	1,00			120	5,15	0,84	0,16		
	2,78	0,99		130	187	5,04	1,08	0,22		
	2,77	0,97			360	2,77	1,02	0,37		
	2,76	0,95			615	1,68	0,94	0,56		

Zależność tę można uzyskać, jeżeli podzieli się stronami równania, wyrażające szybkości reakcji substancji A i B.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 \cdot X \cdot [A]; \quad \frac{dB}{dt} = -k_2 \cdot X \cdot [B],$$

gdzie:

X - ujmuje sumaryczny wpływ parametrów utleniania jednakowych dla obydwu substancji (ciśnienie parcjalne tlenu, koncentracja katalizatora, koncentracja inhibitorów itp.).

Przez podzielenie obydwu równań stronami uzyskuje się:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad \text{względnie} \quad \frac{d[A]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{d[B]}{[B]}$$

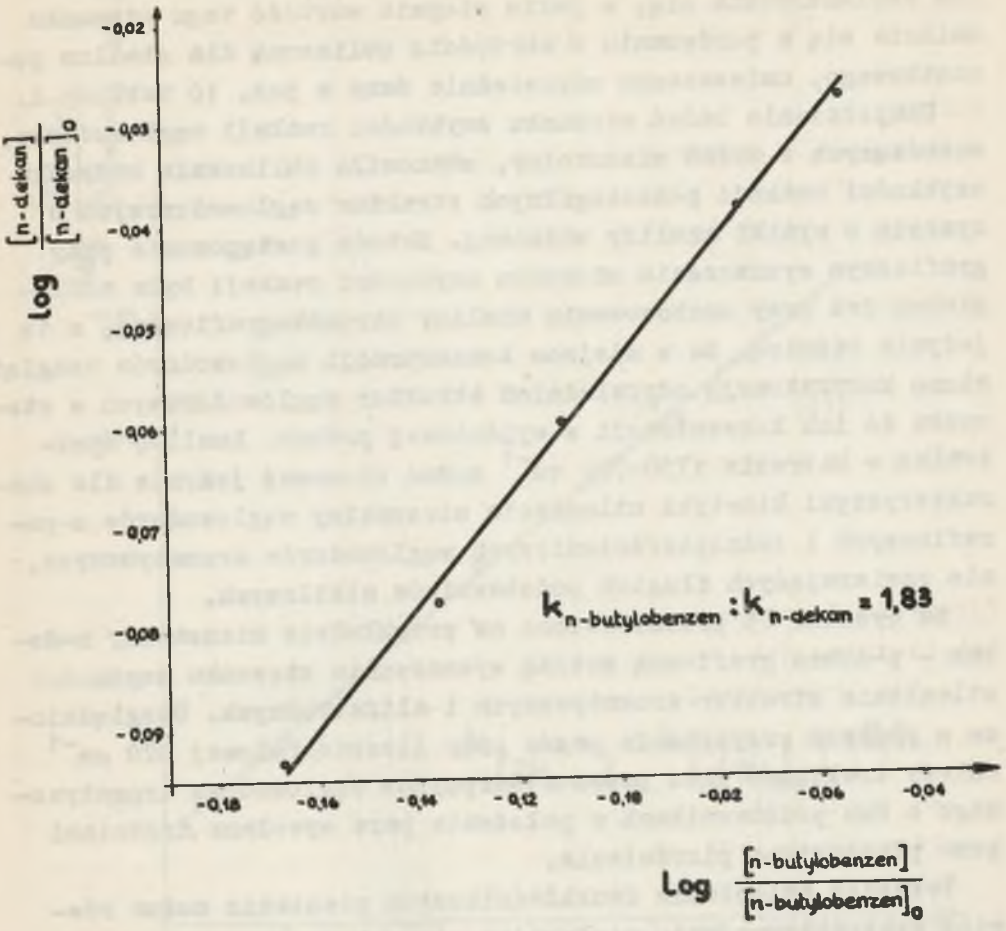
Scałkowanie równania daje:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[B]}{[B]_o}$$

Wyrażenie to można przedstawić również w postaci logarytmów dziesiętnych jako zależność wymienioną na wstępie.

O ile koncentrację nieprzereagowanej części węglowodorów przedstawi się graficznie ($\log \frac{[A]}{[A]_o}$ na osi odciętych, $\log \frac{[B]}{B_o}$ na osi rzędnych), uzyskuje się linię prostą, której współczynnik kierunkowy jest równy stosunkowi szybkości reakcji.

Metodę konkurencyjną zastosowano do obliczenia stosunku szybkości reakcji węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych C_8-C_{10} oraz C_{12}. Koncentrację nieprzereagowanej części węglowodorów oznaczano za pomocą analizy chromatograficznej. Na rysunku 24 przedstawiono sposób wyznaczenia stosunku szybkości reakcji na przykładzie mieszaniny n-dekan - n-butylobenzen. Wyniki pozostałych obliczeń zamieszczono w rubryce 11 tablicy 4. Należy nadmienić, że szybkość reakcji węglowodorów w stadium początkowym jak też niekiedy w stadium końcowym (przy silnym hamowaniu reakcji przez powstałe produkty) zmienia się w dużym stopniu w czasie, w odróżnieniu od szybkości w stadium rozwijania



Rys. 24. Stosunek szybkości reakcji utleniania składników mieszaniny n-dekan-n-butylobenzen (1:1), wyznaczony metodą konkurencyjną
(Na podstawie wyników analizy chromatograficznej)
(Warunki reakcji: temp. 130°C; kat. 0,03% naft. Mn)

łańcucha reakcji. Dlatego też obliczenia prowadzono zasadniczo tylko dla prób pobieranych w stadium zaawansowania reakcji. Dla zorientowania się, w jakim stopniu wartość tego stosunku zmienia się w porównaniu z wartością obliczoną dla stadium początkowego, umieszczono odpowiednie dane w poz. 10 tablicy 4.

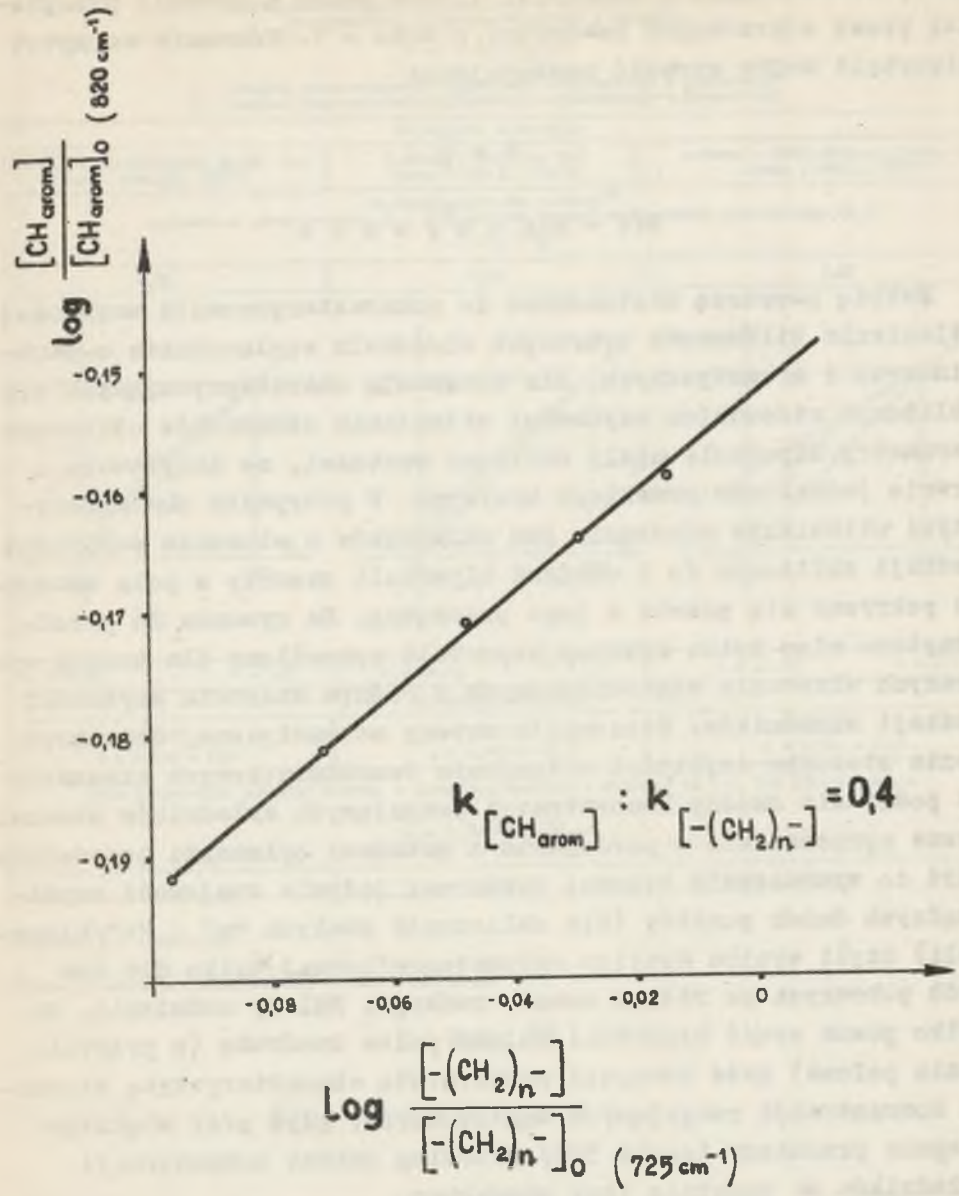
Uzupełnienie badań stosunku szybkości reakcji węglowodorów, wchodzących w skład mieszaniny, stanowiło obliczenie stosunku szybkości reakcji poszczególnych struktur węglowodorowych w oparciu o wyniki analizy widmowej. Metoda postępowania przy graficznym wyznaczeniu stosunku szybkości reakcji była analogiczna jak przy zastosowaniu analizy chromatograficznej, z tą jedynie różnicą, że w miejsce koncentracji węglowodorów uwzględniono koncentrację odpowiednich struktur węglowodorowych w stosunku do ich koncentracji w wyjściowej próbce. Analizę spektralną w zakresie 1750–700 cm^{-1} można stosować jedynie dla charakterystyki kinetyki utleniania mieszaniny węglowodorów n-parafinowych i jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, nie zawierających długich podstawników alkilowych.

Na rysunku 25 przedstawiono na przykładzie mieszaniny n-dekan – p-cymen graficzną metodę wyznaczenia stosunku szybkości utlenienia struktur aromatycznych i alifatycznych. Uwzględnione w podanym przykładzie pasmo przy liczbie falowej 820 cm^{-1} należy traktować jako pasmo absorpcyjne węglowodoru aromatycznego o dwu podstawnikach w położeniu para wywołane drganiami poza płaszczyzną pierścienia.

Przebieg utleniania dwuskładnikowych mieszanin można również scharakteryzować, posługując się metodą matematyczną, opracowaną przez Watermana [63] dla reakcji krakingu, w której dwa składniki reagują obok siebie z różną szybkością: A$\longrightarrow$B, C$\longrightarrow$D. Układ taki można przedstawić za pomocą równania hiperboli:

$$y = x + \frac{x(1 - x)}{a + bx}$$

x i y stanowią stężenia nieprzereagowanej części substancji A i C. Graficznie przedstawia się taki układ w postaci hiper-



Rys. 25. Stosunek szybkości utleniania struktur chemicznych wchodzących w skład mieszaniny n-dekan-p-cymen (1:1), wyznaczony metodą konkurencyjną (na podstawie wyników analizy widmowej)
(Warunki reakcji: temp. 130°C; kat.: 0,03% naft. Mn)

boli, umieszczonej w kwadracie (jedna gałąź hiperboli przechodzi przez wierzchołki kwadratu) o boku = 1. Równania asymptot hiperboli można wyrazić następująco:

$$x = \frac{a}{b}$$

$$b(1 - b)x + b^2y = a + b$$

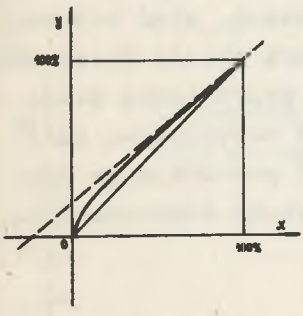
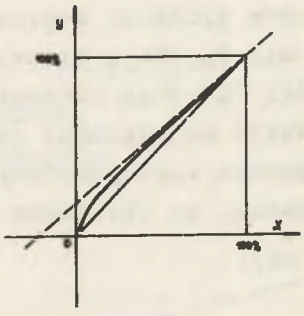
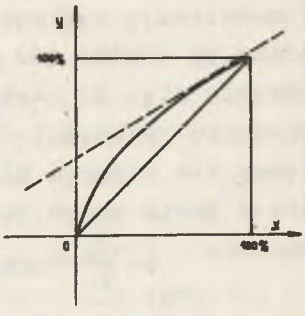
Metodę powyższą zastosowano do scharakteryzowania szybkości utlenienia kilkunastu wybranych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych. Dla mieszanin charakteryzujących się zbliżonym stosunkiem szybkości utleniania składników obliczone parametry hiperboli miały zbliżone wartości, co decydowało o prawie jednakowym przebiegu krzywych. W przypadku charakterystyki utleniania mieszanin dwu składników o stosunku szybkości reakcji zbliżonym do 1 odcinek hiperboli zawarty w polu kwadratu pokrywał się prawie z jego przekątną. Na rysunku 26 przedstawiono więc tylko wykresy hiperboli wykreślone dla trzech wybranych mieszanin węglowodorowych o różnym stosunku szybkości reakcji składników. Stosowanie metody matematycznej dla określenia stosunku szybkości utlenienia dwuskładnikowych mieszanin na podstawie zmiany koncentracji reagujących składników stanowi pewne uproszczenie w porównaniu z metodami opisanymi poprzednio, gdyż do wyznaczenia krzywej wystarczy jedynie znajomość współrzędnych dwóch punktów (dla obliczenia stałych "a" i "b" hiperboli) czyli wyniku analizy chromatograficznej tylko dla dwu prób pobranych po różnym czasie reakcji. Należy nadmienić, że tylko pewna część hiperboli objęta polem kwadratu (w przybliżeniu połowa) może stanowić rzeczywistą charakterystykę stosunku koncentracji reagujących węglowodorów, gdyż przy większym stopniu przemiany (ponad 50%) przebieg zmiany koncentracji składników ma zupełnie inny charakter.

Dla znalezienia korelacji pomiędzy wyznaczonym poprzednio stosunkiem szybkości reakcji składników $\frac{k_2}{k_1}$, a wielkościami, które można by obliczyć z wykresu hiperboli, obliczono pole

Przebieg utleniania dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów przedstawiony za pomocą hiperboli o równaniu

$$y = x + \frac{x\,(100 - x)}{a + bx}$$

(x – stopień przereagowania węglowodoru parafinowego w procentach
y – stopień przereagowania węglowodoru aromatycznego w procentach)

Utlenianie mieszaniny		
n-dekan – butylobenzen II-rz. 1:1 (temp. reakcji: 130°C)	n-oktan – m-ksylen 3:1 (temp. reakcji: 120°C)	n-dekan – butylobenzen II-rz. 2:1 (temp. reakcji: 140°C)
Stosunek szybkości reakcji[x] węglowodoru aromatycznego (k_2) do szybkości reakcji węglowodoru parafinowego (k_1) $c = k_2 : k_1$		
1,64	2,12	2,53
		
a = 16,9; b = 5,5	a = 30,9; b = 5,7	a = 27,7; b = 2,5
Asymptoty hiperboli		
x = -3,10 y = 0,81x + 19,1	x = -5,45 y = 0,82x + 18,7	x = -10,89 y = 0,59x + 43,5
Pole powierzchni pomiędzy krzywą, a przekątną kwadratu w zakresie od 0 do 50% przereagowania $S = \int_0^{50} \frac{x\,(100 - x)}{y + bx}\,dx$		
388	483	615

Stosunek $\frac{S}{c}$ = const = 233

x) Dane obliczone z wyników analizy chromatograficznej.

Rys. 26

połowy powierzchni zawartej pomiędzy krzywą a przekątną kwadratu:

$$S = \int_0^{50} \frac{x(100 - x)}{a + bx}\, dx$$

Po przeprowadzeniu szeregu przekształceń uzyskuje się:

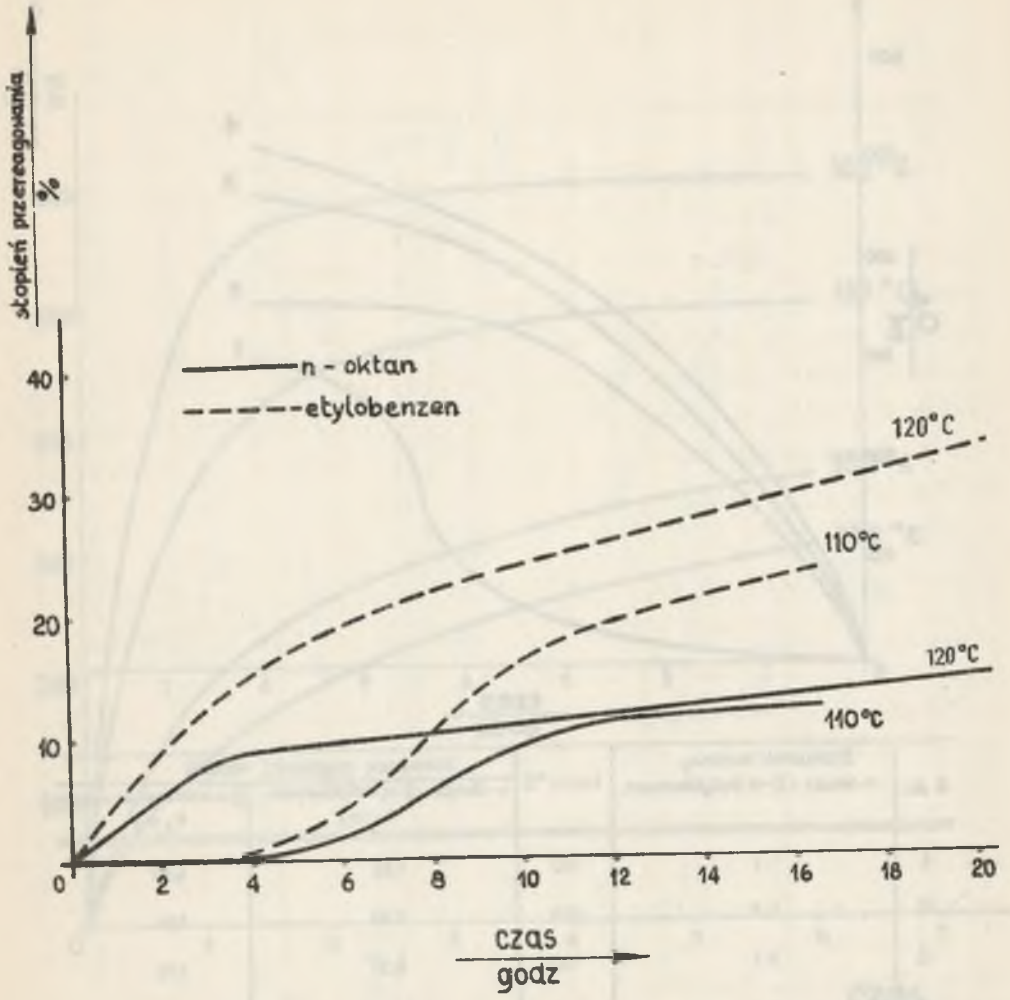
$$S = \frac{100\,a + 8750\,b}{b^2} + \frac{a}{b}(a + 100)\ln\frac{a}{a + 100\,b}$$

Koncentrację węglowodorów wyrażono w procentach, stąd bok kwadratu ma wymiar 100 a nie 1, jak w pierwotnym opisie Watermana. Okazało się, że wartości "S" mogą stanowić przybliżoną miarę stosunku szybkości reakcji składników, gdyż wartości te obliczone dla różnych mieszanin węglowodorowych pozostają do siebie w takim samym stosunku, co obliczone metodą konkurencyjną wartości $c = \frac{k_2}{k_1}$ (rys. 26).

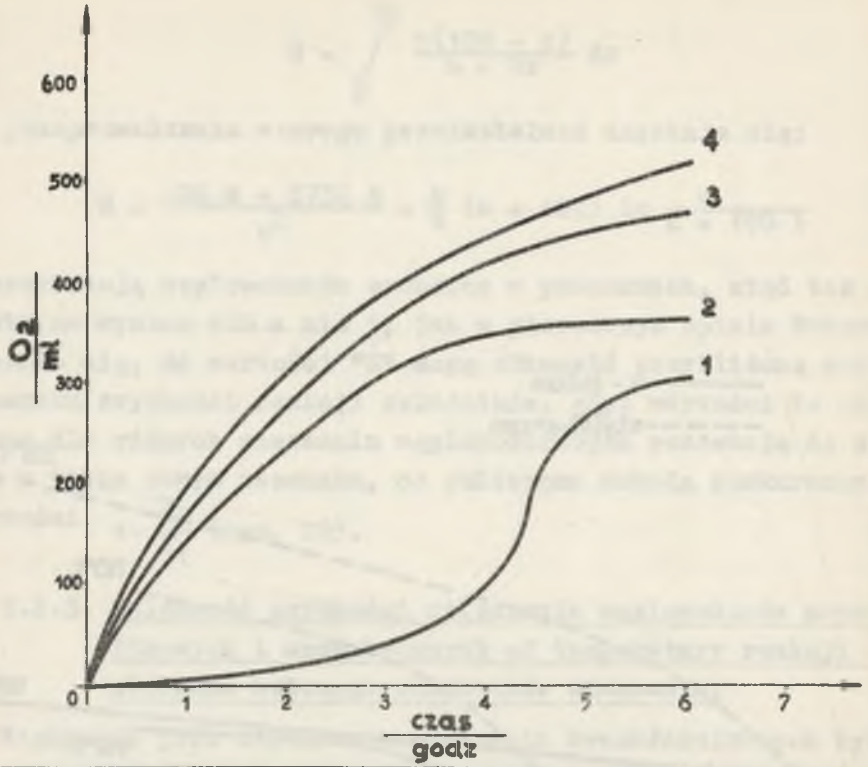
5.2.3. Zależność szybkości utleniania węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych od temperatury reakcji i stosunku molowego składników mieszaniny

Większość prób utleniania mieszanin dwuskładnikowych była przeprowadzona w tej samej temperaturze i przy zachowaniu stosunku molowego składników 1:1 lub 2:1. Celowe jednak było przeprowadzenie również badania wpływu temperatury reakcji i stosunku molowego składników na szybkość utleniania mieszaniny w całości oraz poszczególnych składników.

Przeprowadzono w różnych temperaturach utlenienie następujących mieszanin: n-oktan - etylobenzen, n-dekan - p-cymen, n-dekan - II-rz. butylobenzen, n-dodekan - fenylocykloheksan. Temperaturę zmieniano w zakresie 100-140°C. Początkowo ograniczono analizę przebiegu utleniania do oznaczenia tylko ilości zużytego tlenu. Jednak nieoczekiwanie duży wzrost ilości absorbowanego tlenu zaobserwowany przy obniżaniu temperatury wyłącznie w procesie utleniania mieszaniny n-dekan - p-cymen spowodował konieczność przeprowadzenia dokładniejszej analizy procesu dla stwierdzenia, czy przyczyną tego zjawiska jest

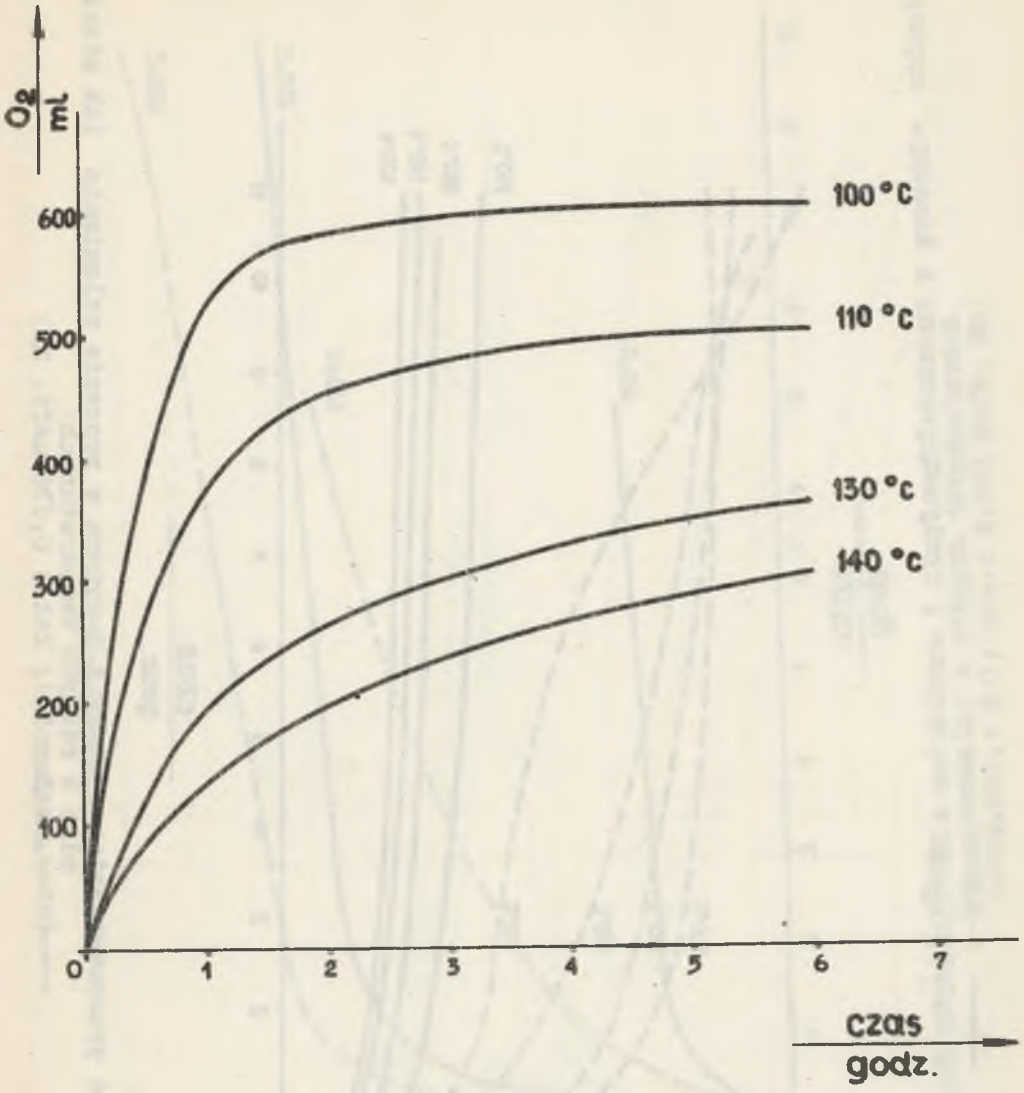


Rys. 27. Stopień przereagowania n-oktanu i etylobenzenu w procesie utleniania ich mieszaniny w różnych temperaturach (stos.mol. 2:1;kat.;0,03% naft.Mn)

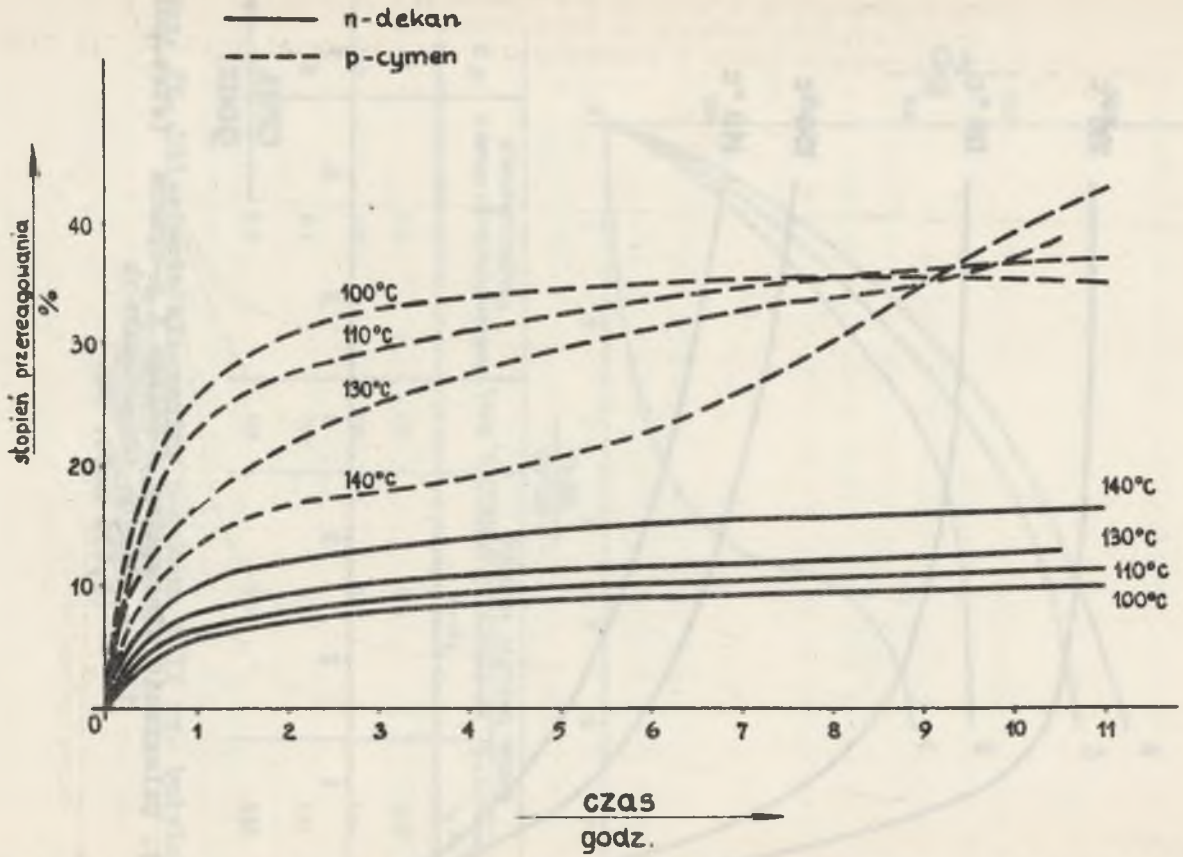


L p.	Stosunek molowy n-dekan : II-rz.butylobenzen	temp. °C	Stosunek szybkości reakcji	
			n-dekan : II-rz.butylobenzen $k_1 : k_2$	II-rz.butylobenzen : n-dekan $k_2 : k_1$
1	1:1	110	1,20	0,87
2	1:1	130	0,61	1,64
3	2:1	130	0,57	1,75
4	2:1	140	0,39	2,53

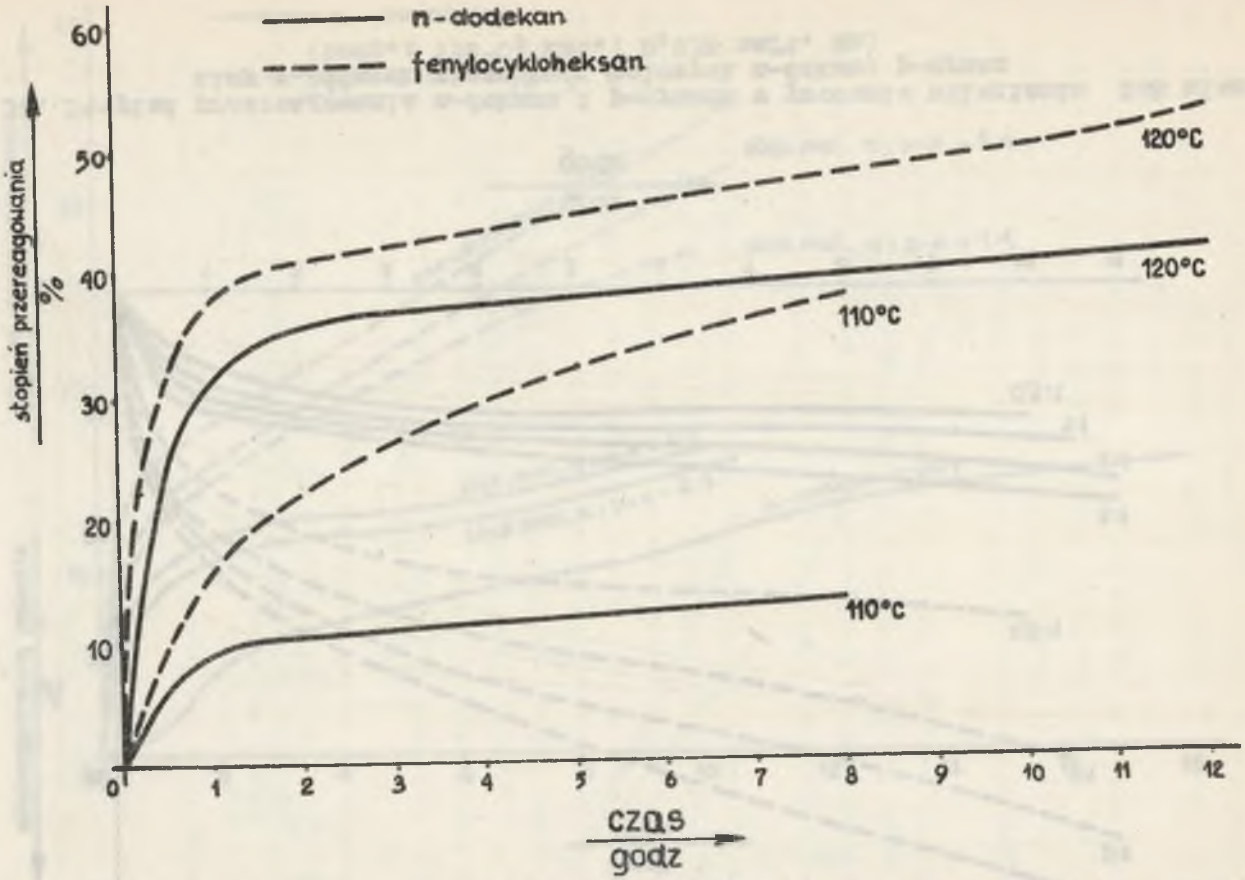
Rys. 28. Utlenianie mieszaniny n-dekanu i II rz. butylobenzenu w różnych temperaturach (0,03% naft. Mn)



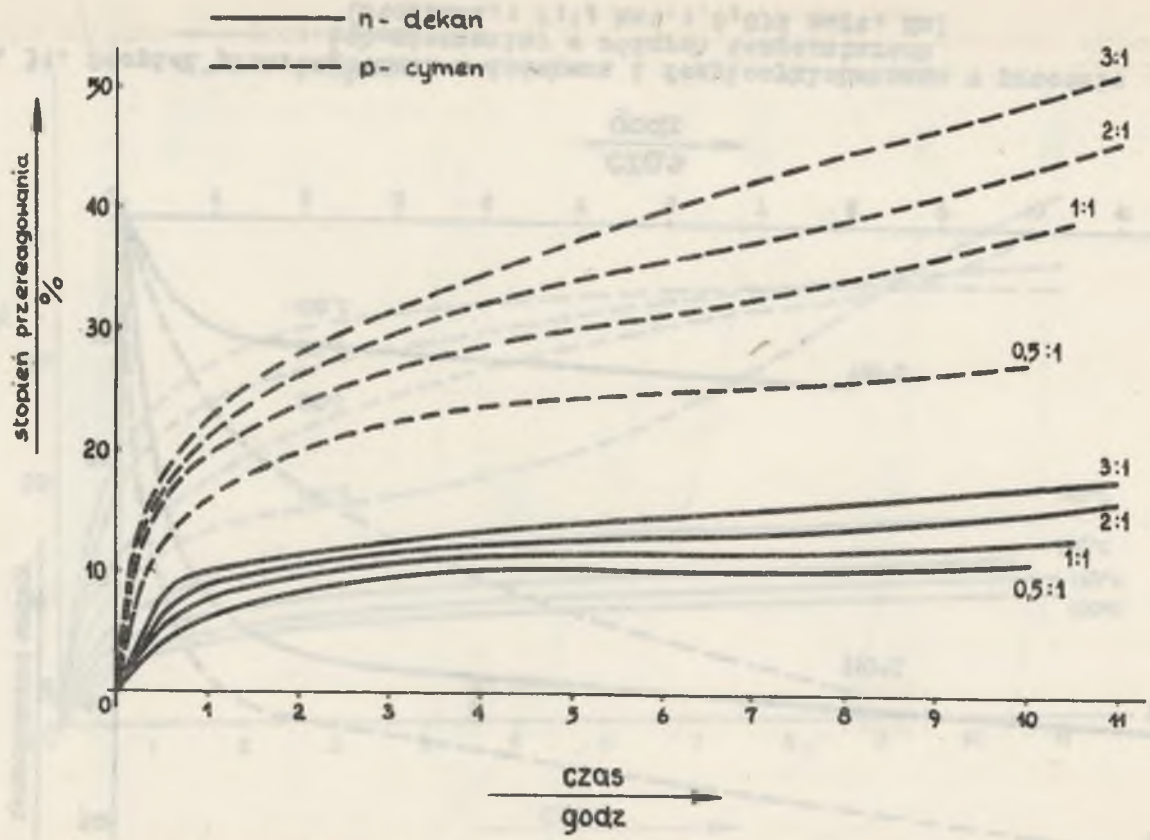
Rys. 29. Utlenianie mieszaniny n-dekanu i p-cymenu (stos.mol. 1:1) w różnych temperaturach (0,03% naft. Mn)



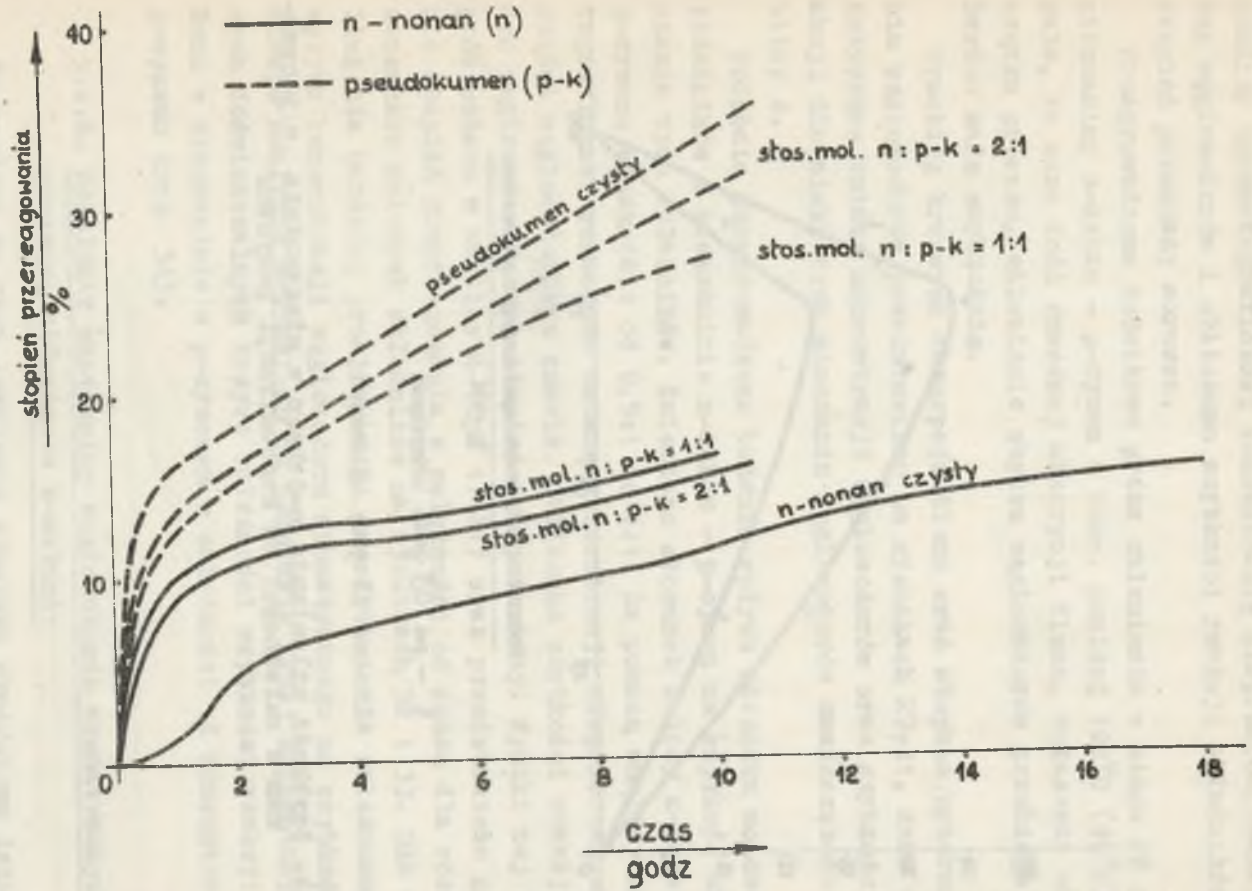
Rys. 30. Stopień przereagowania n-dekanu i p-cymenu w procesie utleniania ich mieszaniny w różnych temperaturach
(stos. mol.: 1:1; kat.: 0,03% naft. Mn)



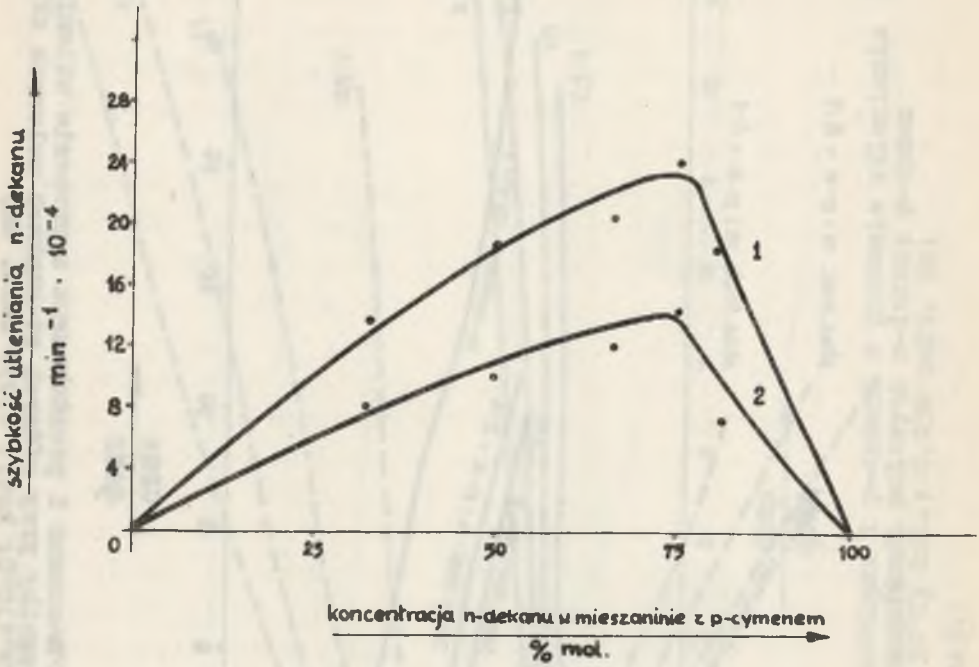
Rys. 31. Stopień przereagowania n-dodeksnu i fenylocykloheksanu w procesie utleniania ich mieszaniny w różnych temperaturach (stos.mol.: 2:1; kat.: 0,03% naft. Mn)



Rys. 32. Stopień przereagowania n-dekanu i p-cymenu w procesie utleniania ich mieszaniny w różnych stosunkach molowych n-dekan: p-cymen
(temp.: 130°C; kat.: 0,03% naft. Mn)



Rys. 33. Stopień przereagowania n-nonanu i pseudokumenu w procesie utleniania w stanie czystym i w postaci mieszaniny przy różnych stosunkach molowych składników (temp.: 130°C; kat.: 0,03% naft. Mn)



1. – po 0,5 godz. utleniania

2. – po 1,5 godz. utleniania

Rys. 34. Szybkość utleniania n-dekanu w mieszaninie z p-cymenem w zależności od koncentracji p-cymenu

tylko wzrost szybkości dyfuzji z obniżeniem temperatury, czy też działanie innych czynników. W tym celu oznaczono za pomocą analizy chromatograficznej koncentrację nieprzereagowanej części węglowodorów i obliczono szybkości reakcji składników oraz stopień przemiany surowca.

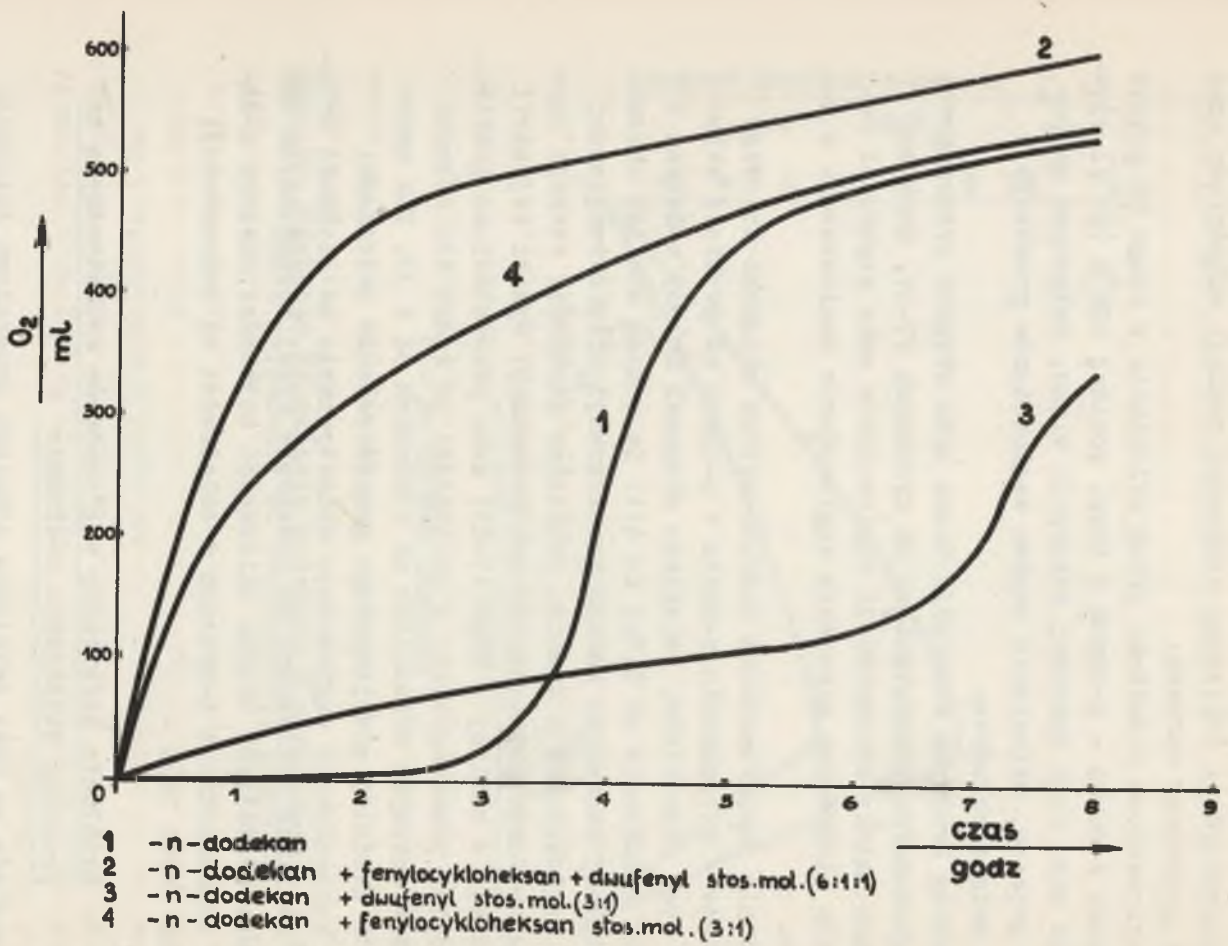
Przeprowadzona dodatkowo próba utleniania w ciągu 20 godzin mieszaniny n-dekan - p-cymen w temp. poniżej 100°C (90°C) wykazała, że mimo dość znacznej absorpcji tlenu, zwłaszcza na początku procesu, utlenienie obydwu węglowodorów przebiega z bardzo małą szybkością.

Przebieg krzywych absorpcji tlenu oraz stopnia przereagowania węglowodorów przedstawiono na rysunkach 27-31, dane zaś dotyczące zmiany koncentracji węglowodorów oraz szybkości reakcji dla niektórych mieszanin węglowodorów zamieszczono w tablicy 4.

Podobnie przeprowadzono badania wpływu stosunku molowego składników w mieszaninie n-dekan - p-cymen na szybkość utleniania tych składników. Zmieniano stosunek molowy n-dekanu i p-cymenu w zakresie od 0,5:1 do 4:1. Za pomocą analizy chromatograficznej oznaczono zmianę koncentracji nieprzereagowanej części węglowodorów w czasie. Obliczano szybkości reakcji obydwu węglowodorów oraz stopień ich przemiany. Wyniki tej serii prób podano w tablicy 4 (lp. 17-21) oraz przedstawiono graficznie stopień przereagowania w zależności od czasu dla różnych stosunków molowych składników na rysunkach 32 i 33. Dla umożliwienia bardziej przejrzystego przedstawienia zależności wpływu koncentracji węglowodoru aromatycznego na szybkość utleniania n-alkanu wykreślono na podstawie wyżej wspomnianych danych doświadczalnych krzywe zależności szybkości reakcji n-dekanu w mieszaninie z p-cymenem w zależności od koncentracji p-cymenu (rys. 34).

5.2.4. Działanie mieszaniny węglowodorów aromatycznych na przebieg utleniania n-alkanów

Ze względu na fakt istnienia zjawiska synergizmu działania inhibitorów utlenienia związków organicznych [64] celowe było przeprowadzenie prób utleniania węglowodorów n-parafinowych



Rys. 35. Utlenianie n-dodekanu z dodatkiem węglowodorów aromatycznych i ich mieszaniny

(temp. 130°C; 0,03% naft. Mn)

w obecności węglowodorów aromatycznych charakteryzujących się zdolnością wywierania odmiennego wpływu na szybkość utleniania alkanów. Przeprowadzono więc utlenianie trójskładnikowej mieszaniny węglowodorów złożonej z n-dodekanu oraz dwu węglowodorów aromatycznych, z których jeden powodował wzrost szybkości utlenienia (fenylocykloheksan), drugi zaś obniżenie szybkości reakcji (dwufenyl). Krzywe absorpcji tlenu w procesie utleniania takiej mieszaniny w zestawieniu z odpowiednimi krzywymi dla czystego n-dodekanu oraz dwuskładnikowych mieszanin przedstawiono na rysunku 35.

6. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

6.1. Surowce i sposoby ich rafinacji

Surowce ekstrakty karbamidowe wyodrębnione z oleju napędowego za pomocą adduktywnej krystalizacji karbamidem stanowią 80%-owe koncentraty węglowodorów n-parafinowych (tabl. 1). Pozostałe składniki stanowią węglowodory aromatyczne w ilości 5,5% wag. oraz węglowodory izoparafinowe i naftenowe, względnie węglowodory mieszane, nadto niewielkie ilości związków siarki (ok. 0,3% wag.) i żywic. Zawartość węglowodorów aromatycznych przekracza znacznie podawaną w literaturze graniczną wartość (2%) dopuszczalną dla surowców parafinowych przeznaczonych do utlenienia.

Surowe ekstrakty karbamidowe nie nadają się więc jako surowiec do utleniania i muszą być poddawane rafinacji. Wszystkie stosowane w niniejszej pracy metody rafinacji poprawiły znacznie zdolność ekstraktów karbamidowych do utleniania, choć nie wszystkie doprowadziły do całkowitego oczyszczenia. Całkowite usunięcie węglowodorów aromatycznych uzyskano przez zastosowanie rafinacji kwasowej za pomocą oleum i adsorpcyjnej na żelu krzemionkowym. Zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikami selektywnymi i hydrorafinacji umożliwiło prowadzenie rafinacji w sposób selektywny.

Z uwagi na szereg zalet metody ekstrakcyjnej stawiających ją przed metodą rafinacji kwasowej, a nawet adsorpcyjnej,

głównie możliwość prowadzenia procesu w sposób bardziej selektywny, należy traktować ją jako najbardziej przydatną do oczyszczania ekstraktów karbamidowych przeznaczonych do utlenienia.

Należy nadmienić, że całkowite usunięcie z ekstraktów karbamidowych węglowodorów aromatycznych nie jest konieczne, a nawet jak to wynika z przedstawionej w następnej części interpretacji badań w pewnym sensie niecelowe.

Przeprowadzone próby hydrorafinacji ekstraktów karbamidowych dały tylko częściowy efekt oczyszczenia, który zostanie omówiony w następnym punkcie.

6.2. Wpływ stopnia rafinacji ekstraktów karbamidowych oraz wpływ domieszek technicznych mieszanin węglowodorów aromatycznych na przebieg utleniania alkanów

Z przebiegu krzywych absorpcji tlenu w procesie utleniania ekstraktów karbamidowych nierafinowanych i rafinowanych w różnym stopniu za pomocą DMF (rys. 4) wynika, że stosowanie nawet bardzo łagodnych warunków ekstrakcji powoduje wyraźny wzrost szybkości utleniania rafinatów. Stosowanie dalszych stopni ekstrakcji wpływa na stopniowe przyspieszenie reakcji, wyraźne jednak różnice dają się stwierdzić dla ekstraktów karbamidowych rafinowanych dopiero większą ilością rozpuszczalnika. Uzyskuje się wówczas również znaczne obniżenie zawartości związków siarki (tabl. 2). Należy nadmienić, że różnice w przebiegu krzywych absorpcji tlenu są wyraźne dopiero po 2-3 godz. reakcji, gdyż dopiero wtedy może zachodzić hamowanie procesu spowodowane pojawieniem się inhibitorów utlenienia w postaci fenoli, wytwarzających się jako produkt utlenienia węglowodorów aromatycznych.

Wykresy absorpcji tlenu w procesie utleniania hydrorafinowanych ekstraktów karbamidowych (rys. 5) wykazują, że prowadzenie hydrorafinacji w znacznie łagodniejszych warunkach temperaturowych niż stosuje się w przemyśle, mimo stosowania wysokich ciśnień, nie daje pozytywnych rezultatów. Wyraźne jednak obniżenie zawartości węglowodorów aromatycznych i związków siarki po drugim stopniu rafinacji powodujące wzrost szyb-

kości utlenienia wskazuje na możliwość stosowania i tej metody do oczyszczania ekstraktów karbamidowych, chociaż raczej w ograniczonym zakresie. Ograniczenie to wynika z możliwości przebiegu niepożądanych ubocznych reakcji węglowodorów parafinowych przy zaostrzeniu warunków hydrorafinacji, jak też z wysokich kosztów samej metody oraz z faktu przemiany węglowodorów aromatycznych w węglowodory naftenowe, których większa ilość jest również składnikiem niepożądanym.

Wpływ stężenia węglowodorów aromatycznych, a przede wszystkim ich charakter chemiczny stanowią czynniki decydujące o przebiegu reakcji utlenienia. Krzywe absorpcji tlenu w procesie utleniania ekstraktów karbamidowych oczyszczonych i ekstraktów z domieszką węglowodorów aromatycznych (rys. 6) wykazują, że silnie hamujące działanie wywierają domieszki w ilości od 5% wag. wzwyż. Małe ilości aromatów obniżają szybkość absorpcji tlenu tylko nieznacznie. Hamujące działanie aromatów przejawia się jednak dopiero w bardziej zaawansowanym stadium reakcji, co można łatwo wytłumaczyć w oparciu o znany mechanizm powstawania inhibitorów.

Próby utlenienia ekstraktów karbamidowych z dodatkiem frakcji węglowodorów aromatycznych rozdzielonych chromatograficznie i przez ekstrakcję DMF wykazują wyraźnie wpływ struktury chemicznej aromatów na zmianę szybkości absorpcji tlenu w czasie reakcji (rys. 7-9).

Z przebiegu krzywych na rysunku 7 wynika, że II frakcja węglowodorów aromatycznych, zawierająca głównie węglowodory o pierścieniach skondensowanych wywołuje praktycznie całkowite zahamowanie reakcji, podczas gdy I frakcja, charakteryzująca się przewagą węglowodorów alkiloaromatycznych jednopierścieniowych, powoduje stosunkowo niewielki spadek ilości absorbowanego tlenu, w stadium początkowym zaś nawet wyraźne przyspieszenie procesu.

Podobne zależności można stwierdzić na podstawie przebiegu krzywych absorpcji tlenu w procesie utleniania ekstraktów karbamidowych z domieszką ekstraktów dwumetyloformamidowych (rys. 8, 9). Silne hamowanie procesu powoduje dodatek ekstrak-

tów dwumetyloformamidowych, uzyskiwanych w początkowych stopniach ekstrakcji. Ma to miejsce przy zastosowaniu nawet mniejszych ilości domieszek (2% wag.). Dodatek zaś nawet 5% frakcji ekstraktów dwumetyloformamidowych uzyskanej po 7-krotnej ekstrakcji nie wywołuje praktycznie zmniejszenia szybkości reakcji, a raczej w pewnym stopniu przyspiesza proces, zwłaszcza w fazie początkowej.

Tego rodzaju zachowanie się poszczególnych frakcji ekstraktów dwumetyloformamidowych znajduje uzasadnienie w ich składzie chemicznym. Przebieg krzywych na rysunku 1 wskazuje, że skład ten zmienia się w zależności od stopnia rafinacji. Frakcje ekstraktów dwumetyloformamidowych otrzymane w początkowych stopniach rafinacji cechuje wysoka zawartość węgla związanego w pierścieniach aromatycznych (ok. 60%) oraz duża zawartość związków siarki (ok. 3%). Znaczny spadek wartości $\frac{C_A}{C}$ w ostatnich frakcjach ekstraktów dwumetyloformamidowych przy równoczesnym wzroście zawartości węgla związanego w strukturach nasyconych, zwłaszcza parafinowych, przy równoczesnym wzroście ciężaru cząsteczkowego i spadku gęstości, pozwala wnioskować, że frakcje te zawierają przede wszystkim węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe alkilowane długimi łańcuchami alifatycznymi. Frakcje ekstraktów dwumetyloformamidowych 6-8 dają widma UV zbliżone do widm jednopierścieniowych aromatów z podstawnikami. Trudności uzyskania widm UV dla frakcji 1-3 przy zastosowaniu nawet znacznie większego rozcieńczenia próbki rozpuszczalnikiem (izooktan) przemawiają za obecnością związków aromatycznych o dużym stopniu kondensacji pierścieni.

Uzupełniające badania wpływu węglowodorów aromatycznych o pierścieniach skondensowanych stanowiły próby utlenienia n-heksadekanu z domieszką żywic oraz związków aromatycznych zawierających siarkę. W obydwu przypadkach chodziło o zbadanie wpływu domieszek w postaci związków, które mogą towarzyszyć węglowodorom aromatycznym ze względu na zbliżony charakter sił adsorpcji lub stopień polarności i zdolności polaryzowania się, stanowiące istotne czynniki w procesach rafinacji adsorpcyjnej i ekstrakcyjnej.

Przebieg krzywych absorpcji tlenu w procesie utleniania n-heksadekanu z dodatkiem 2% żywic wyodrębnionych z pozostałości rop naftowych o różnym charakterze chemicznym (rys. 10) wskazuje na silnie hamujące działanie żywic wydzielonych z ropy wysokosiarkowej. Żywice z ropy bezparafinowej niskosiarkowej nie wykazują praktycznie wpływu na zmianę szybkości utleniania, podczas gdy żywice z ropy parafinowej niskosiarkowej wyraźnie przyśpieszają reakcję. Fakt ten daje się wytłumaczyć możliwością występowania w ropach tego ostatniego rodzaju żywic o charakterze kwaśnym, co może decydować o ich działaniu jako dodatnich katalizatorów procesu utlenienia. Należy jednak zaznaczyć, że wyniki badań uzyskane przy zastosowaniu żywic z trzech różnych rop naftowych mają jedynie charakter orientacyjny, a zróżnicowany wpływ na przebieg utleniania n-heksadekanu może być spowodowany również różną zawartością siarki.

Badania związków aromatycznych zawierających siarkę wykazują, że wpływ ich może być różny w zależności od aktywności funkcyjnej grupy siarkowej. Zachowanie się mieszaniny n-heksadekanu z dodatkiem związku zawierającego siarkę w postaci bardziej aktywnej (dwusiarczku) i z dodatkiem związku z aktywną grupą SO_2 (rys. 11) wskazuje na to, że tylko związek pierwszego rodzaju działa silnie inhibitująco na proces utlenienia, związek drugi zaś może nawet w nieznacznym stopniu przyspieszać reakcję. Zagadnienie więc inhibitującego działania związków siarki wymaga, podobnie jak w wypadku żywic, dalszego badania zależności tego działania od ich struktury chemicznej.

Utlenianie w nieobecności katalizatora ekstraktów karbamidowych oczyszczonych i zawierających węglowodory aromatyczne wskazuje, że wpływ zanieczyszczeń na szybkość reakcji alkanów jest inny niż w procesie katalitycznym (rys. 6). Niewielki nawet dodatek węglowodorów aromatycznych powoduje praktycznie całkowite zahamowanie procesu utleniania parafin mimo tego, że czyste alkany utleniają się w takich samych warunkach ze znaczną szybkością, co prawda po dłuższym okresie indukcyjnym. Interesujący jest też fakt, że wprowadzenie katalizatora do

układu, w którym mimo wielogodzinnego kontaktu z tlenem reakcja nie zachodziła, powoduje szybkie rozwinięcie reakcji.

6.3. Zachowanie się dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w procesie utleniania

Rozpatrując dane tablicy 4 oraz przebieg krzywych absorpcji tlenu lub stopnia przemiany węglowodorów w procesie utleniania dwuskładnikowych mieszanin węglowodorowych, można stwierdzić kolejno dla mieszanin o wzrastającym ciężarze cząsteczkowym następujące zależności szybkości reakcji od struktury chemicznej składników aromatycznych:

Spośród badanych dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów C_{8-} (rys. 12) najszybciej utlenia się w temp. 120°C mieszanina n-oktanu z etylobenzenem, najwolniej zaś z m-ksylenem. Analogicznie można uszeregować wymienione mieszaniny węglowodorów przy utlenianiu w temp. niższej (110°C).

Ponieważ przebieg krzywych absorpcji tlenu może stanowić tylko kryterium szybkości utleniania całej mieszaniny, należy rozpatrzyć szybkości reakcji poszczególnych składników na podstawie danych tablicy 4 (lp. 2-4). Stosunek szybkości utleniania węglowodorów aromatycznych do szybkości utleniania n-oktanu ma we wszystkich przypadkach wartość >1, przy czym najwyższą wartość wykazuje dla mieszaniny n-oktanu z etylobenzenem. Szybkość utleniania wymienionych węglowodorów aromatycznych maleje w szeregu: etylobenzen $>$ p-ksylen $>$ m-ksylen. Szybkość reakcji n-oktanu jest jednak najwyższa w procesie utleniania w obecności p-ksylenu, a najniższa w obecności m-ksylenu. Stosunek szybkości utleniania m-ksylenu do szybkości reakcji n-oktanu jest w początkowym stadium reakcji wyższy, niż w stadium jej dalszego zaawansowania.

Z powyższych danych wynika, że szybkość utleniania n-oktanu w mieszaninie z węglowodorem aromatycznym zależy od struktury chemicznej tego węglowodoru, przy czym aktywność samego węglowodoru aromatycznego nie decyduje jeszcze o jego wpływie na zmianę szybkości reakcji alkanu. W oparciu o przyjmowany dziś mechanizm utleniania węglowodorów należy przypuszczać, że

istotną rolę odgrywa pod tym względem aktywność powstających rodników wodoronadtlenkowych oraz charakter chemiczny powstających produktów. Tak więc np. p-ksylen jest nie tylko łatwo atakowany przez tlen ze względu na posiadanie dwu grup metylowych w położeniu para, lecz tworzy też stosunkowo łatwo produkty o charakterze kwasowym, które mogą działać katalitycznie. Potwierdza to wzrost stosunku szybkości reakcji $k_2 : k_1$ w dalszym stadium procesu w porównaniu z wartością początkową.

Spośród badanych dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów C_9 (rys. 13) najszybciej utlenia się mieszanina n-nonanu i mezytylenu, następnie n-nonanu i kumenu, a najsłabiej mieszanina n-nonanu z pseudokumenem. Wszystkie jednak mieszaniny n-nonanu z węglowodorami aromatycznymi utleniają się szybciej, niż czysty n-nonan. Krzywe 1 i 1' oraz 3 i 3' wskazują, że jakkolwiek n-nonan nieoczyszczony od domieszek związków polarnych utlenia się znacznie szybciej, niż n-nonan oczyszczony, mieszaniny tego węglowodoru o różnym stopniu czystości z kumenem wykazują w obydwu przypadkach identyczny przebieg krzywych absorpcji tlenu, prawdopodobnie na skutek silnego wpływu węglowodoru aromatycznego.

Porównanie szybkości utleniania czystych węglowodorów (lp. 5, 6, tabl. 4 oraz rys. 33) wskazuje, że n-nonan utlenia się znacznie wolniej niż pseudokumen. W mieszaninie natomiast stwierdza się wzrost szybkości utleniania n-nonanu i spadek szybkości reakcji pseudokumenu (lp. 7-11 tabl. 4). Porównanie szybkości utlenienia trzech węglowodorów aromatycznych pozwala stwierdzić, że szybkość reakcji tych węglowodorów maleje w szeregu: kumen > speudokumen > mezytylen. Uszeregowanie takie znajduje uzasadnienie w budowie chemicznej węglowodorów: największą aktywność wykazuje kumen ze względu na obecność 3-rzędowego wiązania C-H, najmniejszą mezytylen ze względu na symetrię budowy i obecność tylko grup metylowych. Przyspieszenie jednak szybkości utleniania n-nonanu w obecności wymienionych węglowodorów aromatycznych przedstawia zależność odwrotną, tzn. największe przyspieszenie utleniania n-nonanu następuje w obecności mezytylenu, najsłabsze zaś w obecności pseudoku-

menu. Różnice jednak między działaniem kumenu i pseudokumenu w tym kierunku są niewielkie.

Zależność między szybkością utlenienia węglowodoru aromatycznego i szybkością utlenienia n-alkanu charakteryzuje stosunek szybkości reakcji obydwu składników. Porównując wartość tego stosunku dla prób utleniania prowadzonych w tej samej temperaturze, można stwierdzić, że im jest ona niższa tym mniejsza szybkość utleniania węglowodoru aromatycznego, przy tym większym jednak z reguły przyspieszeniu reakcji utlenienia n-alkanu. Zjawisko takie można wytłumaczyć tym, że przy mniejszej aktywności węglowodoru aromatycznego lecz większej od aktywności n-alkanu, następuje przede wszystkim przyspieszenie reakcji dzięki wytwarzaniu aktywnych rodników wodoronadtlenkowych, wolniej natomiast wytwarzają się produkty, które mogłyby proces hamować.

Węglowodory aromatyczne C_{10} (rys. 14 i 15, lp. 18-20, 22, 23, 25, 27, 29-31 tabl. 4) mogą wykazywać różne działanie na szybkość utleniania alkanów w zależności od budowy, w szczególności od tego, czy są to pochodne benzenu, czy naftalenu. Wszystkie pochodne benzenu oraz niektóre węglowodory o pierścieniach skondensowanych powodują przyspieszenie reakcji utleniania n-dekanu, przynajmniej w fazie początkowej. Wpływ p-cymenu zostanie omówiony później, ze względu na przeprowadzenie dodatkowych badań przebiegu utleniania mieszaniny n-dekan - p-cymen w różnych warunkach.

Spośród trzech pochodnych butylowych benzenu najsilniej przyspiesza utlenienie n-dekanu w początkowym stadium reakcji n-butylobenzen. Różnice wartości stosunku szybkości reakcji węglowodoru aromatycznego i parafinowego dla tych samych warunków reakcji (temperatura, stosunek molowy składników) są nieznaczne. Pośrednie miejsce zajmuje II-rz. butylobenzen. Charakterystyczny jest przebieg utleniania mieszaniny n-dekan - III-rz. butylobenzen. Po dość długim okresie indukcyjnym następuje szybki wzrost absorpcji tlenu. Obserwuje się też tylko bardzo nieznaczny spadek szybkości utleniania n-dekanu, nawet po 15 godz. reakcji. Trudności w przeprowadzeniu desorpcji III-rz.

butylobenzenu w warunkach stosowanych w analizie chromatograficznej nie pozwoliły na określenie szybkości utleniania samego III-rz. butylobenzenu w mieszaninie z n-dekanem. Przebieg krzywej absorpcji tlenu dla całej mieszaniny oraz bardzo nieznaczne tylko przyspieszenie utleniania n-dekanu w obecności III-rz. butylobenzenu można tłumaczyć małą aktywnością węglowodoru aromatycznego (obecność 4-rzędowego węgla), powodującą wytworzenie tylko niewielkiej ilości rodników przyspieszających nieco proces po dłuższym okresie indukcyjnym.

Spośród węglowodorów aromatycznych dwupierścieniowych szczególne miejsce zajmuje tetralina. Szybkość absorpcji tlenu w ciągu 8 godz. utleniania mieszaniny n-dekan -tetralina (rys. 15 silnie wzrasta. Jest to związane ze znaczną szybkością utleniania samej tetraliny spowodowaną jej dużą aktywnością. Podwyższenie jednak na skutek obecności tetraliny szybkości reakcji n-dekanu ma miejsce tylko w krótkiej fazie początkowej, po czym szybkość reakcji spada bardzo intensywnie. Niezmienność koncentracji nieprzereagowanej części węglowodorów wskazuje na to, że proces zostaje całkowicie zahamowany, a tlen zużywa się widocznie tylko na wytworzenie produktów wtórnych. Charakterystyczne wartości ma stosunek szybkości reakcji tetraliny do szybkości reakcji n-dekanu. W początkowym stadium jest niski, co świadczy o jednakowych w przybliżeniu szybkościach utleniania obydwu składników, później zaś przybiera wartości bardzo wysokie przy równocześnie znacznym spadku szybkości utleniania n-dekanu. Takie wartości stosunku szybkości reakcji charakteryzują silnie inhibitujące działanie węglowodoru aromatycznego.

Pozostałe węglowodory dwupierścieniowe hamują proces utleniania. Wprawdzie 1,2-dwuhydronaftalen utlenia się początkowo znacznie szybciej niż n-dekan, po kilku godzinach następuje jednak całkowite zahamowanie reakcji.

Zachowanie się naftalenu,1,2-dwuhydronaftalenu, jak też tetraliny można wytłumaczyć łatwością tworzenia się przy utlenianiu tych węglowodorów naftoli, które stanowią silne inhibitory reakcji.

Próby utleniania mieszanin węglowodorów C_{12} (rys. 17), zwłaszcza badania szybkości reakcji składników (lp. 32-37, tabl. 4) oraz stopnia ich przereagowania (rys. 17) wskazują na duże różnice w zachowaniu się tych węglowodorów w procesie utleniania w zależności od struktury węglowodorów aromatycznych.

Krzywe absorpcji tlenu dla mieszanin n-dodekanu z niewielką domieszką (2% wag.) n-heksylobenzenu, α-etylonaftalenu i 1,6-dwumetylonaftalenu wykazują przebieg podobny do przebiegu krzywej absorpcji tlenu w procesie utleniania czystego n-dodekanu (rys. 17). Przy utlenianiu natomiast mieszaniny n-dodekanu z fenylocykloheksanem następuje znaczne przyspieszenie reakcji.

Nieco odmienne zależności stwierdza się dla procesu utleniania n-dodekanu w mieszaninie ze znacznie większą ilością węglowodorów aromatycznych (rys. 18, lp. 34, 35, 37 tabl. 4). Szybkość utleniania n-dodekanu zostaje znacznie zwiększona przez dodatek węglowodoru o pierścieniach mieszanych aromatyczno-naftenowych (fenylocykloheksan), przy czym największy wzrost szybkości reakcji n-dodekanu występuje w obecności niewielkich ilości węglowodoru aromatycznego. Dodatek węglowodoru jednopierścieniowego alkilowanego dość długim łańcuchem n-parafinowym (n-heksylobenzenu) również zwiększa szybkość reakcji n-dodekanu, choć efekt jest znacznie słabszy. Węglowodór o pierścieniach skondensowanych (α-etylonaftalen) powoduje znaczne obniżenie szybkości reakcji prowadzące praktycznie do jej zahamowania.

Należy nadmienić, że szybkość utleniania wymienionych węglowodorów aromatycznych maleje w szeregu: fenylocykloheksan > n-heksylobenzen > α-etylonaftalen. Stosunek szybkości reakcji tych węglowodorów do szybkości reakcji n-alkanu wyraża się niskimi wartościami (dla mieszaniny α-etylonaftalen - n-dodekan < 1). Wartość stosunku $k_2:k_1 < 1$ świadczy o małej aktywności węglowodoru aromatycznego względnie o zdolności tworzenia inhibitorów reakcji. Należy nadmienić, że stosunek szybkości węglowodoru aromatycznego z podstawnikami o strukturze zbliżonej do struktury węglowodoru n-parafinowego do szybkości re-

akoji alkanu jest jednakowy dla początkowego stadium reakcji i dla stadium dalszego zaawansowania.

Wyniki badań przeprowadzonych dla mieszaniny n-undekanu (C_{11}) n-tetradekanu (C_{14}), n-heksadekanu (C_{16}) i n-oktadekanu (C_{18}), z węglowodorami aromatycznymi o tej samej ilości atomów węgla mogą mieć tylko orientacyjny charakter ze względu na to, że opierając się na przebiegu krzywych absorpcji tlenu, co umożliwia interpretację zachowania się mieszaniny w całości, a nie jej poszczególnych składników.

Jak wynika z wykresów na rysunku 16, dodatek węglowodorów aromatycznych o pierścieniach skondensowanych do n-undekanu powoduje początkowo wzrost szybkości reakcji, ale po niedługim stosunkowo czasie następuje znaczne zahamowanie procesu. Efekt tego rodzaju działania jest silniejszy przy dodatku bardziej aktywnego α-metylonaftalenu niż β-metylonaftalenu. Zmniejszenie ilości dodanego α-metylonaftalenu obniża znacznie efekt inhibitowania procesu. Dodatek węglowodoru jednopierścieniowego zawierającego 3-rzędowe wiązanie C-H (izoamylobenzen) nie powoduje praktycznie w ogóle zahamowania reakcji w późniejszym stadium, a w stadium początkowym znacznie ją przyspiesza.

Podobne zależności szybkości reakcji utleniania mieszanin węglowodorów parafinowych i aromatycznych od struktury i ilości tych ostatnich stwierdza się dla mieszaniny n-tetradekanu z węglowodorem alkiloaromatycznym jednopierścieniowym (oktylobenzenem) i węglowodorem o większym stopniu kondensacji pierścieni (9-metyloantracenem) (rys. 19). Przebieg krzywych absorpcji tlenu wskazuje na silne inhibitowanie procesu przez 9-metyloantracen, zwłaszcza w przypadku dodawania go w większych ilościach (4% wag.) oraz odmienne działanie oktylobenzenu, polegające na znacznym przyspieszeniu reakcji w fazie początkowej i nieznacznym obniżeniu szybkości utleniania w dalszym stadium.

Zjawisko przyspieszania procesu utleniania węglowodorów n-parafinowych przez dodatek węglowodorów aromatycznych o pierścieniach nieskondensowanych oraz alkiloaromatycznych o długich podstawnikach parafinowych stwierdzono na podstawie przebiegu

krzywych absorpcji tlenu w procesie utleniania mieszaniny n-heksadekanu z dwufenylobutanem (rys. 20) i n-oktadekanu z dobanem (rys. 21).

Wyniki badań nad wpływem domieszek węglowodorów aromatycznych o różnej strukturze na szybkość powstawania i wydajność kwasowych produktów reakcji utlenienia n-alkanów (rys. 22) potwierdzają poprzednio stwierdzone zależności. Przebieg krzywych zmiany liczb kwasowych w czasie reakcji oraz wydajności wydzielonych kwasów tłuszczowych wskazują na to, że węglowodory aromatyczne jednopierścieniowe o długich podstawnikach alkilowych (oktylobenzen, dodecylobenzen) przyspieszają proces wytwarzania kwasów tłuszczowych i powodują wzrost ich wydajności w stosunku do wydajności uzyskanych przy utlenieniu czystego n-heksadekanu. Węglowodory aromatyczne o pierścieniach skondensowanych (α-etylonaftalen i dodecylonaftalen) wywołują zahamowanie procesu i znaczne obniżenie wydajności kwasów tłuszczowych. Węglowodory aromatyczne o pierścieniach nieskondensowanych zawierające w pierścieniu krótkie podstawniki alkilowe zajmują pod względem wpływu na wydajność kwasów miejsce pośrednie.

Opierając się na uzyskanych wynikach oraz uwzględniając najnowsze poglądy na mechanizm reakcji utlenienia węglowodorów, zwłaszcza na stadium rozwijania łańcucha reakcji poprzez działanie wodoronadtlenku na cząsteczki wyjściowego węglowodoru można przypuszczać, że dodatnie działanie katalityczne węglowodorów aromatycznych da się wytłumaczyć dużym prawdopodobieństwem reakcji:

$$ArOOH + RH \longrightarrow R' + ArO' + H_2O$$

Łatwo powstający, ze względu na większą aktywność samego węglowodoru, wodoronadtlenek aromatyczny (ArOOH) może wchodzić w reakcję z węglowodorem n-parafinowym (RH), prowadząc do wytworzenia rodników alifatycznych. Należy dodać, że reakcja powyższa może powodować przyspieszenie procesu utleniania tylko w takim przypadku, o ile rodniki ArO tworzą w dalszym sta-

dium utleniania alkiloaromatyczne związki tlenowe a nie fenole, co zależne jest od struktury węglowodorów aromatycznych.

Próby utleniania węglowodorów parafinowych i aromatycznych oraz ich mieszaniny przeprowadzone w nieobecności katalizatora (rys. 23) potwierdziły poprzednie wyniki uzyskane dla ekstraktów karbamidowych rafinowanych oraz ekstraktów z domieszką aromatów.

Węglowodór parafinowy (n-dekan) utlenia się w nieobecności katalizatora łatwo (po niedługim stosunkowo okresie indukcyjnym), natomiast utlenianie węglowodoru aromatycznego (p-cymenu), jak też mieszaniny n-dekanu z węglowodorami aromatycznymi (p-cymenem i II-rz. butylobenzenem) jest w takich samych warunkach reakcji silnie hamowane. Dodatek katalizatora do układu po upływie dłuższego czasu od rozpoczęcia reakcji powoduje odmienny skutek w przypadku mieszaniny węglowodoru aromatycznego z węglowodorem parafinowym i czystego węglowodoru aromatycznego. W pierwszym przypadku obserwuje się rozwinięcie łańcucha reakcji, w drugim całkowity brak wpływu katalizatora. Wydaje się, że przyczyny tego zjawiska można dopatrywać się w odmiennym charakterze kinetyki i mechanizmu utleniania węglowodorów aromatycznych w zależności od obecności katalizatora oraz obecności węglowodorów parafinowych. Przy utlenianiu bez katalizatora szybkość reakcji obydwu węglowodorów (aromatycznego i parafinowego) jest w początkowym stadium bardzo mała, wystarczająca jednak, aby wytworzyć w układzie zawierającym węglowodór aromatyczny ilość fenoli dostateczną dla całkowitego zahamowania reakcji. Należy nadmienić, że szybkość reakcji bezkatalitycznego utleniania n-dekanu w obecności II-rz. butylobenzenu jest znacznie mniejsza niż szybkość utleniania czystego n-dekanu (lp. 16, 26 tabl. 4), podczas gdy w obecności katalizatora zależność ta przedstawia się odwrotnie, zwłaszcza w fazie początkowej (lp. 13, 25 tabl. 4). Na podstawie przebiegu krzywych absorpcji tlenu można przypuszczać, że przy utlenianiu węglowodorów aromatycznych bez katalizatora jedynymi produktami reakcji są fenole, co może wyjaśnić również brak efektu dodatku katalizatora w dalszym stadium reakcji. Prawdopodobnie two-

rzy się nierozpuszczalny w węglowodorach kompleks katalizatora z fenolami, co zostało stwierdzone na przykładzie zachowania się p-cymenu po dodaniu do niego (po 10 godz. utleniania) naftenianiu manganu. Dodatek katalizatora do utlenianej mieszaniny węglowodoru aromatycznego i parafinowego daje efekt pozytywny prawdopodobnie na skutek tego, że w pierwszym rzędzie zachodzi reakcja pomiędzy wodoronadtlenkiem alkilowym a katalizatorem zgodnie z równaniem:

$$ROOH + naft_2Mn \longrightarrow RO^{\cdot} + naft_2MnOH$$

Wytworzony alifatyczny rodnik $RO^{\cdot}$ może atakować cząsteczkę węglowodoru aromatycznego:

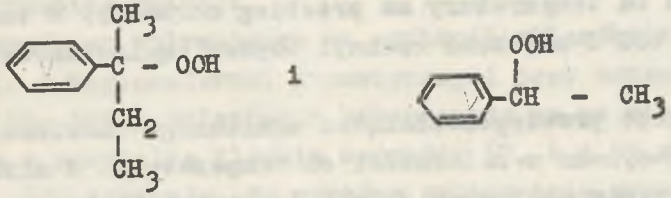
$$RO^{\cdot} + ArH \longrightarrow ROH + Ar^{\cdot},$$

co prowadzi do rozwinięcia łańcucha reakcji również węglowodoru aromatycznego. Tego rodzaju tłumaczenie, jakkolwiek bardzo prawdopodobne z punktu widzenia mechanizmu i kinetyki reakcji, wymagałoby eksperymentalnego potwierdzenia.

6.4. Zależność szybkości utleniania węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w mieszaninie od temperatury reakcji i ilościowego składu mieszaniny

Badania wpływu temperatury na szybkość reakcji przeprowadzone na mieszaninach n-oktan - etylobenzen (rys. 12, 27, lp. 1, 2 tabl. 4), n-dekan - II-rz. butylobenzen (rys. 28, lp. 24, 25, 27, 28 tabl. 4) i n-dodekan - fenylocykoheksan (rys. 31, lp. 33, 34 tabl. 4) wykazują przyspieszenie reakcji utlenienia ze wzrostem temperatury, przy czym w dwóch pierwszych przypadkach szybkość reakcji węglowodoru aromatycznego rośnie w większym stopniu niż szybkość reakcji węglowodoru parafinowego, w trzecim zaś przypadku stosunek szybkości reakcji węglowodoru aromatycznego do szybkości reakcji alkanu maleje ze wzrostem temperatury. Porównując nadto wartości stosunku $k_2:k_1$ (poz. 10 i 11 tabl. 4) w poszczególnych stadiach pro-

cesu dla mieszanin węglowodorów parafinowych zawierających II-rz. butylobenzen i etylobenzen można stwierdzić, że w przypadku obecności II-rz. butylobenzenu wzrost stosunku $k_2:k_1$ jest bardzo duży w początkowej fazie reakcji, a znacznie mniejszy dla większego stopnia przemiany węglowodorów, podczas gdy w obecności etylobenzenu zależność ta przedstawia się odwrotnie. Fakt ten można wytłumaczyć, uwzględniając odmienną budowę wodoronadtlenku obydwu węglowodorów:



rzutującą na większą zdolność tworzenia w miarę postępu reakcji inhibitorów w postaci fenoli przez wodoronadtlenek II-rz. butylobenzenu niż etylobenzenu. Podobnie w oparciu o chemizm reakcji można wyjaśnić zachowanie się w procesie utleniania w różnych temperaturach mieszaniny n-dodekanu i fenylocykloheksanu. Bardzo duży wzrost szybkości reakcji obydwu węglowodorów przy podwyższeniu temperatury, jak też wzrost stosunku $k_2:k_1$ ze wzrostem stopnia zaawansowania procesu znajduje uzasadnienie w tym, że fenylocykloheksan nie wykazuje zdolności do tworzenia fenoli, gdyż tlen atakuje przede wszystkim pierścień naftenowy, dając w końcowym efekcie produkty o charakterze kwasowym.

Odmiennie od wyżej wymienionych mieszanin zachowuje się mieszanina n-dekan - p-cymen. Krzywe absorpcji tlenu w procesie utleniania w różnych temperaturach (rys. 29) wykazują, że ze spadkiem temperatury w zakresie 140-100°C następuje znaczny wzrost ilości absorbowanego tlenu, co można by wytłumaczyć wzrostem szybkości dyfuzji tlenu do utlenianych węglowodorów, a w dalszej konsekwencji wzrostem ilości zderzeń cząsteczek tlenu z cząsteczkami utlenianych węglowodorów. Zestawienie jednak powyższych wyników z odmiennym przebiegiem krzywych absorp-

cji tlenu dla innych mieszanin węglowodorowych sugeruje przypuszczenie, że przyczyny innego zachowania się mieszaniny n-dekanu - p-cymen należy szukać również w działaniu dodatkowych czynników związanych z mechanizmem reakcji. Świadczy o tym także przebieg krzywych stopnia przemiany obydwu składowych węglowodorów w zależności od temperatury (rys. 30). Ze wzrostem temperatury szybkość reakcji n-dekanu rośnie, natomiast szybkość utleniania p-cymenu wyraźnie maleje lecz tylko do pewnego stopnia przereagowania, powyżej którego zależność szybkości reakcj p-cymenu od temperatury ma przebieg normalny. W temperaturze poniżej 100°C szybkość reakcji obydwu węglowodorów jest bardzo mała.

Istnieje prawdopodobieństwo odmiennego chemizmu reakcji utleniania p-cymenu w zależności od temperatury. W niskich temperaturach, wystarczających jednak do zapoczątkowania reakcji, mogą tworzyć się łatwiej tlenowe pochodne charakteryzujące się dużą aktywnością i zdolnością przyspieszania procesu, podczas gdy w wyższych temperaturach lub przy wyższym stopniu przemiany zachodzi większe prawdopodobieństwo wytwarzania inhibitorów w postaci fenoli. Nadto zgodnie ze spostrzeżeniami Cyskowskiego [65] wpływ temperatury reakcji na szybkość utleniania może być związany ze stopniem dyspersji w węglowodorach katalizatorów stosowanych w postaci soli kwasów organicznych. Niższe temperatury sprzyjają bardziej homogenicznej formie układu węglowodór - katalizator, co zwiększa efekt działania katalizatorów

Należy nadmienić, że podobne zjawisko wzrostu szybkości reakcji ze spadkiem temperatury, czyli zjawisko ujemnej energii aktywacji stwierdził Brill [66] na podstawie reakcji utleniania p-ksylenu do kwasu tereftalowego w łagodnych warunkach temperaturowych (zmiana temp. w zakresie 100-70°C), w obecności soli Co (rozpuszczonych w kwasie octowym) i metyloetyloketonu. Autor tłumaczy to zjawisko wzrostem koncentracji tlenu w ciekłym substracie z obniżeniem temperatury oraz większą rozpuszczalnością tlenu w kwasie octowym, ułatwiającą dyspersję katalizatora. Dalsze jednak obniżanie temperatury reakcji do 60°C powoduje bardzo duży spadek szybkości utlenienia.

Z przytoczonych wyżej przykładów zachowania się mieszanek węglowodorów n-parafinowych i aromatycznych w procesie utleniania w różnych temperaturach wynika, że wpływ temperatury nie stanowi prostej zależności polegającej na zwiększeniu szybkości reakcji ze wzrostem temperatury, lecz powinien być rozpatrywany łącznie z wpływem innych czynników, np. wpływem ciśnienia tlenu, wielkości współczynników dyfuzji tlenu do utlenianych węglowodorów oraz struktury chemicznej węglowodorów, która rzutuje na charakter powstających w procesie produktów i autokatalityczny przebieg reakcji.

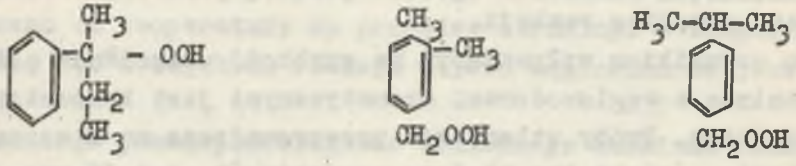
Innym czynnikiem wpływającym na szybkość utleniania alkanów w mieszaninie z węglowodorami aromatycznymi jest koncentracja tych ostatnich. Próby utleniania przeprowadzone na mieszaninach alkanów z niewielką ilością aromatów (2, 4 i 5% wag., rys. 17, 19, 22) wykazują, że wyraźne zahamowanie procesu następuje tylko przy obecności węglowodorów o pierścieniach skondensowanych (pochodnych naftalenu i antracenu). Przebieg krzywych absorpcji tlenu jak też zmiany liczb kwasowych w czasie reakcji dla pozostałych mieszanin, zawierających węglowodory o pierścieniach pojedynczych lub podwójnych nieskondensowanych, ma na ogół charakter podobny.

Dalsze jednak próby przeprowadzone na wybranych mieszaninach tych węglowodorów z uwzględnieniem zmian stosunku molowego składników wykazały bardzo złożony charakter zależności szybkości reakcji poszczególnych składników mieszaniny od ich koncentracji. Zależność ta wyraża się trojakiego rodzaju zmianą szybkości reakcji składowych węglowodorów ze wzrostem koncentracji alkanu:

1) szybkość utlenienia obydwu składników maleje (np. dla mieszaniny n-dekanu i II-rz. butylobenzenu - lp. 25, 26 tabl. 4),
2) szybkość utleniania alkanu maleje, a rośnie szybkość reakcji węglowodoru aromatycznego (np. dla mieszaniny n-nonanu i pseudokumenu - rys. 33, lp. 7, 8 tabl. 4),
3) szybkość utleniania obydwu składników rośnie (np. dla mieszaniny n-dekanu i po-cymenu - rys. 32, lp. 17-21

tabl. 4), lecz tylko do pewnej wartości stężenia węglowodoru parafinowego, powyżej której maleje szybkość reakcji obydwu składników, przede wszystkim jednak szybkość utleniania alkanu (rys. 34).

Przyczyny odmiennego zachowania się wymienionych mieszanin węglowodorowych można dopatrywać się w różnej aktywności rodników wodoronadtlenkowych węglowodorów aromatycznych, związanej z odmienną strukturą wodoronadtlenków:



Najbardziej aktywnym spośród wymienionych wodoronadtlenków jest najprawdopodobniej wodoronadtlenek p-cymenu ze względu na obecność nie tylko grupy wodoronadtlenkowej, lecz również 3-rzędowego wiązania C-H. Wynika stąd, że wzrost koncentracji w mieszaninie aktywnego węglowodoru aromatycznego, jakim jest p-cymen, powoduje obniżenie szybkości reakcji, lecz tylko przy koncentracji p-cymenu powyżej 25%. Podobna zależność została stwierdzona na przykładzie mieszaniny n-dodekanu i fenylocykloheksanu: małe ilości fenylocykloheksanu (2%) powodowały wzrost szybkości reakcji w większym stopniu, niż znacznie większe ilości tego węglowodoru (33%) (lp. 34, 35 tabl. 4).

Należy nadmienić, że wpływ koncentracji składników na szybkość utleniania ich mieszaniny był badany przez Russela [67] dla szeregu dwuskładnikowych mieszanin węglowodorów alkiloaromatycznych, głównie dla mieszaniny kumenu i aromatów, charakteryzujących się albo bardzo dużą aktywnością samego węglowodoru, jak np. tetralina lub indan, albo aktywnością rodników wodoronadtlenkowych, jak np. dwufenylometan. Russel stwierdza że wpływ koncentracji dodawanego węglowodoru na szybkość reakcji mieszaniny może być różny w zależności od aktywności składników. Nadto stwierdza możliwość występowania extremum (minimum) na krzywej zmian szybkości reakcji ze zmianą koncentracji

dla określonych wartości koncentracji zależnych od rodzaju węglowodoru.

Wyniki utleniania mieszaniny trójskładnikowej n-dodekan - fenylocykloheksan - dwufenyl (rys. 35) wskazują, że sumaryczny efekt zmieszania węglowodoru n-parafinowego z dwoma węglowodorami aromatycznymi, z których jeden powoduje przyspieszenie procesu utleniania, drugi zaś opóźnienie, nie wynika z prostego prawa addytywności. Mieszanina trójskładnikowa zawierająca obydwa węglowodory w jednakowej ilości charakteryzuje się większą szybkością reakcji niż mieszanina dwuskładnikowa złożona z n-alkanu i węglowodoru aromatycznego charakteryzującego się zdolnością przyspieszania procesu. Ponieważ w tej serii prób utleniania kontrolowano przebieg procesu jedynie na podstawie ilości absorbowanego tlenu, nie można określić szybkości utleniania poszczególnych składników mieszaniny. Na podstawie jednak prób utleniania mieszaniny n-dodekanu z różną ilością fenylocykloheksanu (ok. 33% mol. i 2% wag.) (lp. 34, 35 tabl. 4) wykazujących duży wzrost szybkości reakcji obydwu składników przy obniżeniu koncentracji fenylocykloheksanu można przypuszczać, że zachowanie się trójskładnikowej mieszaniny można wytłumaczyć zmniejszeniem koncentracji w niej fenylocykloheksanu w porównaniu z jego koncentracją w mieszaninie dwuskładnikowej. Z drugiej strony obniżenie koncentracji dwufenylu może wywołać osłabienie jego działania inhibitującego. Tłumaczenie takie wymagałoby jednak potwierdzenia eksperymentalnego.

Przeprowadzone próby utleniania mieszaniny trójskładnikowej wskazują niewątpliwie na bardziej złożony charakter zależności wpływu domieszek węglowodorów aromatycznych o różnych strukturach i różnej aktywności rodników wodoronadtlenkowych na szybkość utleniania węglowodorów n-parafinowych, niż to ma miejsce w przypadku utleniania mieszanin dwuskładnikowych.

7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY

Reasumując uzyskane w niniejszej pracy wyniki, można stwierdzić:

Koncentraty alkanów naftowych w postaci surowych ekstraktów karbamidowych zawierają domieszki węglowodorów aromatycznych i innych związków, które wywierają wpływ na szybkość utleniania alkanów, przy czym charakter tego wpływu jest zależny od szeregu czynników.

Zanieczyszczenia z reguły obniżają szybkość utleniania ekstraktów i mogą spowodować całkowite zahamowanie reakcji. Oczyszczenie ekstraktów można przeprowadzić na drodze różnych metod, spośród których w niniejszej pracy stosowano rafinację kwasową, adsorpcyjną, hydrorafinację i rafinację rozpuszczalnikami selektywnymi.

Badania przeprowadzone na ekstraktach karbamidowych o różnym stopniu czystości oraz na ekstraktach z domieszką różnych ilości mieszanin węglowodorów aromatycznych wyodrębnionych z tych frakcji, jak też produktów ich rozdziału, wykazały, że całkowite usunięcie węglowodorów aromatycznych z surowca parafinowego nie jest konieczne, a w pewnym sensie nawet szkodliwe, gdyż niektóre grupy węglowodorów aromatycznych mogą działać jako dodatnie katalizatory utleniania.

Rafinacja ekstraktów karbamidowych powinna więc być przeprowadzana w sposób selektywny, a metodą najbardziej nadającą się do tych celów jest ekstrakcja rozpuszczalnikami selektywnymi. Spośród zbadanych rozpuszczalników najlepsze efekty uzyskano dla dwumetyloformamidu.

Celowość pozostawienia w surowcu parafinowym pewnych, choć nieznacznych ilości węglowodorów aromatycznych wynika ze stwierdzonych zależności pomiędzy szybkością utleniania n-alkanów w obecności aromatów, a szeregiem czynników, w pierwszym rzędzie strukturą chemiczną węglowodorów aromatycznych. Wyniki badań przeprowadzonych na technicznych mieszaninach węglowodorów, jak też na dwuskładnikowych mieszaninach wzorcowych pozwalają wnioskować, że tylko węglowodory aromatyczne o pierścieniach skondensowanych powinny być całkowicie usunięte z surowca para-

finowego. Węglowodory zaś aromatyczne jednopierścieniowe o długich podstawnikach alkilowych oraz dwupierścieniowe o pierścieniach aromatyczno-naftenowych i nieskondensowanych, oddzielonych łańcuchem parafinowym, mogą być pozostawione w surowcu parafinowym w ilości nawet do 5%. Granica ta jednak powinna być w praktyce nieco obniżona ze względu na brak dotychczas całkowicie selektywnych metod rozdziału mieszanin węglowodorów aromatycznych.

Przeprowadzone dodatkowo badania nad wpływem innych związków aromatycznych (żywic oraz związków zawierających siarkę) wykazują, że zależność szybkości utleniania alkanów od zawartości w nich domieszek tych związków nie może być określona jednoznacznie. Związki te hamują względnie przyspieszają proces utlenienia zależnie od ich struktury chemicznej.

Wpływ węglowodorów aromatycznych na szybkość utleniania alkanów jest zależny również od innych czynników, a mianowicie od obecności katalizatora, temperatury reakcji, wzajemnego stosunku ilościowego węglowodorów w mieszaninie oraz stopnia przemiany węglowodorów.

Wpływ węglowodorów aromatycznych na obniżenie szybkości utleniania alkanów w procesie bezkatalitycznym jest znacznie silniejszy, niż w procesie prowadzonym w obecności katalizatora. Dodatek nawet niewielkiej ilości aromatów do surowca parafinowego utlenianego bez katalizatora może wywołać całkowite zahamowanie procesu.

Wpływ temperatury reakcji polega zasadniczo na zwiększeniu szybkości reakcji węglowodorów ze wzrostem temperatury. Podwyższenie temperatury powoduje jednak również przyspieszenie powstawania inhibitorów utlenienia i obniżenie szybkości dyfuzji tlenu do utlenianego węglowodoru, co może spowodować skutek wręcz przeciwny tzn. obniżenie szybkości reakcji powstawania produktów celowych. Znaczne więc podwyższanie temperatury reakcji surowców parafinowych zawierających węglowodory aromatyczne nie jest wskazane.

Dodatni wpływ węglowodorów aromatycznych na szybkość utleniania alkanów zależy również od ich koncentracji. Najkorzyst-

niej działają węglowodory aromatyczne w niewielkich stężeniach co zostało stwierdzone w badaniach przeprowadzonych na mieszaninach o różnym stosunku molowym składników. Wzrost koncentracji węglowodorów aromatycznych powoduje najczęściej spadek szybkości utlenienia węglowodorów n-parafinowych. Mieszaniny tych węglowodorów mogą jednak niekiedy zachowywać się odmiennie, co zależy od aktywności węglowodorów aromatycznych i produktów pośrednich reakcji, przede wszystkim wodoronadtlenków.

Przeważająca większość węglowodorów aromatycznych, w tej liczbie nawet węglowodory o pierścieniach skondensowanych, zawierające podstawniki alkilowe, wykazują w początkowym stadium utleniania dużą aktywność i są atakowane przez tlen w pierwszej kolejności przed węglowodorami parafinowymi. Wobec tego skracają one z reguły indukcyjny okres całej mieszaniny mimo tego, że w późniejszym stadium reakcji mogą zgodnie z poprzednim stwierdzeniem działać silnie hamująco na skutek wytwarzania inhibitorów w postaci fenoli.

Z powyższego wynika, że wymagania odnośnie dopuszczalnej zawartości węglowodorów aromatycznych w surowcach parafinowych przeznaczonych do utlenienia powinny być ustalane w zależności od przewidzianej metody procesu. Dla metody ciągłej, która jest z reguły prowadzona do uzyskania niskiego stopnia przemiany surowca, wymagania te mogą być znacznie bardziej tolerancyjne, niż dla metody periodycznej, a pozostawienie pewnej ilości węglowodorów aromatycznych (bez węglowodorów o pierścieniach skondensowanych), jako inicjatorów reakcji bardzo wskazane.

Dodatni wpływ katalityczny węglowodorów aromatycznych na proces utleniania n-alkanów można wyjaśnić w oparciu o uzyskane wyniki eksperymentalnej części pracy oraz najnowsze teorie, dotyczące mechanizmu reakcji utleniania, przede wszystkim stadium rozwinięcia łańcucha reakcji poprzez reakcję wodoronadtlenków z cząsteczkami wyjściowego węglowodoru. Działanie dodatnie węglowodorów aromatycznych może polegać na reakcji:

$$ArOOH + RH \longrightarrow R^{\cdot} + ArO^{\cdot} + H_2O,$$

przy czym przyspieszenie procesu może nastąpić w przypadku dużej aktywności wodoronadtlenku aromatycznego i takiej jego struktury, która warunkuje powstawanie w pierwszym rzędzie tlenowych związków alkiloaromatycznych z grupą funkcyjną w podstawniku alkilowym, a nie tworzenie się fenoli.

LITERATURA

[1] Triems K., Heinze G.: Erdöl u. Kohle 18, 695 (1965).

[2] Cyskowskij W.K.: Sintez żyrnych kisłot i spirtow okisleniem żydkich parafinow, Goschimizdat, Leningrad 1960.

[3] Baszkirow A.N., Gilarowskaja L.A., Alentiewa J.S., Kozlenkowa R.W., Kurocżkina A.K.: Nieftiechimija 4, 777 (1964).

[4] Gurewicz I.Ł., Żake Ł.J., Lakow W.D.: Trudy Instituta Nieftiechimiczeskoj i Gazowoj Promyszlennosti, Moskwa 51, 218 (1964).

[5] Szałajko U.: Über einige Probleme der Kinetik der Oxydation von Gemischen aus Paraffinkohlenwasserstoffen mit Aromaten, Materiały Konferencji Naftowej w Budapeszcie 1965.

[6] Szałajko U.: Wpływ domieszek węglowodorów aromatycznych na przebieg utleniania n-alkanów, Prace Zjazdu Naukowego PTCh, Białystok 1965.

[7] Vesely V., Baxa J.: Freiberger Forschungshefte A 380, 191 (1966).

[8] Jezl J.L., Stuart A.P., Schneider A.: Ind.Eng.Chem. 50, 947 (1958).

[9] Rudakowa N.I., Szeremieta B.K., Kwiatkowskaja T.A., Kołosiuk R.G.: Chimija i tiechn. topliw i masieł, nr 4, 22 (1964).

[10] Igonin P.G., Dorodnowa W.S., Switkin W.W.: Trudy Groz NII 12, 195 (1963).

[11] Terres E., Sur S.N.: Brennstoffchem. 38, 330 (1957).

[12] Mc Laughlin R.L.: Separation of Paraffins by Urea and Thiourea, Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Vol. 1, Reinhold Publishing Corporation, New York 1954, s. 241.

[13] Van der Wiel A.: Erdöl u. Kohle 18, 632 (1965).

[14] Chevriau C.: Rev.inst.frano.petrole 21, 1488 (1966).

[15] Knox J.H.: Petroleum 21, 435 (1938).

[16] Sherwood P.W.: World Petrol. 48, 80 (1960).

[17] Bateman L.H.: Quart. Reviews 8, 147 (1954).

[18] Siemionow N.N.: Uspiechi chim. 22, 521 (1953).

[19] Siemionow N.N.: Problemy okislenija uglewodorodow, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1954, s.13.

[20] Majzus Z.K., Emanuel N.M.: Dokłady Akad. Nauk SSSR 83, 717 (1952).

[21] Emanuel N.M.: Okislenije uglewodorodow w żydkoj fazie, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1959, s.3.

[22] Emanuel N.M., Denisow E.T., Majzus Z.K.: Cepnyje reakoji okislenija uglewodorodow w żydkoj fazie, Izd. "Nauka" Moskwa 1965.

[23] Emanuel N.M.: Chimiozeskaja kinetika i cepnyje reakoji, Izd. "Nauka" Moskwa 1966, s. 375.

[24] Bateman L.H., Hughees H., Morris A.L.: Discussion Faraday Soc. 14, 190 (1953).

[25] Majzus Z.K., Skibida I.P., Emanuel N.M., Jakowlewa W.N.: Kinetika i kataliz 1, 55 (1960).

[26] Knorre D.G., Majzus Z.K., Emanuel N.M.: Dokłady Akad. Nauk SSSR 123, 123 (1958).

[27] Skibida I.P., Majzus Z.K., Iwanow K.I., Emanuel N.M.: Dokłady Akad. Nauk SSSR 167, 1105 (1966).

[28] Priwałowa Ł.G., Majzus Z.K., Emanuel N.M.: Dokłady Akad. Nauk SSSR 161, 1135 (1965).

[29] Zajkow G.J., Majzus Z.K., Emanuel N.M.: Kinetika i kataliz 7, 401 (1966).

[30] Alyea H.N., Bäckström H.L.J.: J.Am. Chem. Soc. 51, 90 (1929).

[31] Bolland J.L., Have P.: Trans. Faraday Soc. 43, 201 (1947).

[32] Iwanow K.I., Wilanskaja E.D.: Okislenije uglewodorodow w żydkoj fazie, Izd. Akad. Nauk SSSR Moskwa 1959, s. 77.

[33] Kennerly G., Paterson W.: Ind. Eng. Chem. 48, 1917 (1956).

[34] Denisow E.T.: Ż. fiz. ohim. 32, 99 (1958).

[35] Gagarina A.B.: Izw. Akad. Nauk SSSR ser. ohim. 444 (1964).

[36] Karpuchina G.B., Majzus Z.K., Emanuel N.M.: Dokłady Akad. Nauk SSSR 160, 158 (1965).

[37] Karpuchina G.B., Majzus Z.K., Emanuel N.M.: Nieftiechimija 5, 394 (1965).

[38] Czernożukow N.I., Krejn S.E., Łosikow B.W.: Chimija minieralnych masieł, Gostoptiechizdat Moskwa 1951.

[39] Czernożukow N.I., Krejn S.E.: Okislajemost minieralnych masieł, Gostoptiechizdat Moskwa 1955.

[40] Larsen R.G., Thorpe R.F., Armfield F.A.: Ind. Eng. Chem. 34, 183 (1942).

[41] Vesely V., Ude G.: Chem. Techn. 17 549 (1965).

[42] J.Inst.Petroleum 44, 259 (1958).

[43] Denison G.H., Kavanagh F.W.: Fourth World Petroleum Congress, Section VI/C, Rzym 1955, s. 75.

[44] Denison G.H.: Ind. Eng. Chem. 36, 477 (1944).

[45] Krejn S.E., Rubinsztejn I.A., Popowa J.A.: Nieftiechimija 6, 241 (1966).

[46] Wiesiełow W.W.: Chimija i tiechn. topliw i masieł nr 1, 47 (1960).

[47] Szałajko U. Zeszyty Nauk. Politechniki Śl. nr 106, Chemia z. 24, 255 (1964).

[48] Lediaszowa G.A., Dorogoozynskij A.Z.: Chimija i tiechn. topliw i masieł 11, 13, 33 (1966).

[49] Żeliznyj A.M., Prokopiec M.N., Czerniawskaja A.P.: Izw. Wyższych Uczebn. Zawiedienij, Nieft i Gaz 7, 47 (1964).

[50] Steib H.: J. prakt. Chem. 28, 252 (1965).

[51] Pinsker A.E., Ogij Ł.Ł., Kurianowa T.W.: Chimiczeskaja promyszlennost nr 10, 17 (1965).

[52] Hrapia H.: Freiberger Forschungshefte A 221, 24 (1962).

[53] Hrapia H.: Erdöl u.Kohle 18, 629 (1965).

[54] IP Standards for Petroleum and its Products, The Institute of Petroleum, Londyn 1964, s. 329, IP 156/63.

[55] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1964.

[56] SSzałajko U.: Zeszyty Nauk. Politechniki Śl. nr 35, Chemia z. 5, 17 (1961).

[57] Cyskowskij W.K.: Ż.prikł.chim. 31, 440 (1958).

[58] Szałajko U.: Chemia Stosowana 4 A, 439 (1964).

[59] Kaufmann H.P.: Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer Verlag Berlin 1958.

[60] Kisielow W.: Nafta 15, 191 (1959).

[61] Kisielow W., Marzec A.: Acta Chim.Hung. 37, 163 (1963).

[62] Döring C.E., Hauthal H.G., Noglik H., Pritzkow W.: J. prakt. Chem. 24, 183 (1964).

[63] Waterman H.I.: Process Charakterization, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1960.

[64] Morawetz H.: Ind. Eng. Chem. 41, 1442 (1949).

[65] Cyskowskij W.K., Freidin B.G., Moskowicz J.Ł.: Chimiczeskaja promyszlennost, nr 2, 17 (1966).

[66] Brill W.F.: Ind. Eng. Chem. 52, 837 (1960).

[67] Russel G.A.: J. Am. Chem. Soc. 78, 1047 (1956).

STRESZCZENIE

Badano wpływ węglowodorów aromatycznych na utlenianie alkanów w fazie ciekłej w temperaturach 110-140°C.

Utleniano węglowodory parafinowe indywidualne i wydzielone karbamidem z frakcji oleju napędowego (240-340°C). Jako dodatki stosowano węglowodory aromatyczne indywidualne oraz wydzielone z ekstraktów karbamidowych otrzymanych z oleju napędowego.

Stwierdzono, że węglowodory aromatyczne, dotychczas uważane za inhibitory utlenienia parafin, w pewnych warunkach mogą przyspieszać utlenianie alkanów w obecności normalnie stosowanych katalizatorów utlenienia. Działanie to przejawia się w przypadku obecności niewielkich ilości (max. 5%) węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych o podstawnikach parafinowych.

Wobec tego oczyszczanie surowców parafinowych przeznaczonych do utlenienia powinno być prowadzone w sposób selektywny, umożliwiający usunięcie tylko węglowodorów aromatycznych o pierścieniach skondensowanych. Metodą najbardziej nadającą się do tych celów jest ekstrakcja rozpuszczalnikami selektywnymi.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ АЛКАНОВ

Р е з ю м е

Исследовано влияние ароматических углеводородов на окисление алканов в жидкой фазе, при температурах 110-140°С.

Окислению подвергались индивидуальные алканы и алканы изолированные карбамидом из дизельного топлива (240-340°С). В качестве примесей применялись индивидуальные ароматические углеводороды а также ароматические углеводороды изолированные из карбамидных экстрактов полученных из дизельного топлива.

Установлено, что ароматические углеводороды, которые до сих пор считались ингибиторами окисления алканов, в определенных условиях могут производить ускоряющее действие на окисление алканов в присутствии обычных катализаторов окисления. Такое действие производят небольшие количества (ниже 5%) моноароматических углеводородов с парафиновыми заместителями.

Поэтому очистку парафинового сыря для окисления следует проводить селективным образом, удаляя только сконденсированную ароматику. Наиболее соответствующим методом для этой цели является экстракция селективными растворителями.

INVESTIGATIONS ON THE INFLUENCE OF AROMATIC HYDROCARBONS UPON THE OXIDATION PROCESS OF PETROLEUM ALKANES

S u m m a r y

The influence of aromatic hydrocarbons upon the alkanes oxidation in the liquid phase within temperatures 110-140°C, has been investigated.

Individual paraffin hydrocarbons and hydrocarbons educed by means of carbamide from the gas oil fraction (240-340°C) have been oxidized. As additives individual aromatic hydrocarbons and those educed from the carbamide extracts, obtained from the gas oil have been applied.

It was stated that the aromatic hydrocarbons up till now regarded as the inhibitors of paraffin oxidation in certain conditions can accelerate the alkanes oxidation in the presence of normally applied oxidation catalizators. This activity takes place in case of a presence of a small quantity (max. 5%) of single-ring aromatic hydrocarbons with paraffin substituents

Hence the cleaning of paraffin raw materials appointed for oxidation should be done in a selective way, that would make possible the removal of only those aromatic hydrocarbons, which have the condensed rings. The most suitable method for this purpose seems to be the extraction by means of selective solvents.

Errata

Str.	wiersz	Jest	Ma być
9	8 od dołu	mo	mol
11	2 od góry	RO_2	$RO^{\bullet}_2$
11	14 od góry	RO	$RO^{\bullet}$
18	rys. 1	w oleju	z oleju
44	rys. 14	budylowych	butylowych
45	rys. 15 p. 1 p. 2	stos.mol. 3:1 -	- stos.mol 3:1
50	rys. 20 oś rzędnych	C_2	O_2
56	lp. 2 w. 7	2,79	3,79
57	lp. 10 w. 3	z żelu	na żelu
63	rys. 24 oś odciętych	- 0,02	- 0,08
79	13 od góry	surowce	surowe
85	9 od dołu	speudokumen	pseudokumen
90	1 od dołu	ArO	$ArO^{\bullet}$
94	3 od góry	n-dekanu	n-dekan
95	1 od dołu	po-cymenu	p-cymenu

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ukazują się w następujących seriach:

A. AUTOMATYKA
B. BUDOWNICTWO
Ch. CHEMIA
E. ELEKTRYKA
En. ENERGETYKA
G. GÓRNICTWO
IS. INŻYNIERIA SANITARNA
MF. MATEMATYKA-FIZYKA
M. MECHANIKA
NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,90
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20
Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—
Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—
Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—
Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—
Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 33, 1997 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3346/67