

О СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОДУКТАХ РАСПАДА ПРОПИОНОВОЙ
КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ C_5-C_7

В. М. ДАЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 V 1980

Исследована стабильность пропионовой кислоты в условиях окисляющихся углеводородов пентановой фракции нефти в жидкой фазе при $170-190^\circ$ и давлении 50 атм. С помощью метода радиоактивных изотопов установлено, что пропионовая кислота в исследованных условиях нестабильна и превращается, в основном, в CO_2 и уксусную кислоту. Представлен возможный механизм реакции декарбоксилирования пропионовой и образования из нее уксусной кислоты.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Окисление углеводородов легких бензиновых фракций нефти представляет собой важный промышленный процесс, лежащий в основе технологии получения низших монокарбоновых кислот [1—6]. Окисление протекает с образованием сложной смеси кислородсодержащих соединений, основными из которых являются монокарбоновые кислоты C_1-C_3 . Из газообразных продуктов в результате протекания вторичных реакций сопряженного декарбоксилирования карбоновых кислот преимущественно образуется двуокись углерода [7].

В настоящей работе ставилась задача исследовать стабильность и пути превращения пропионовой кислоты в условиях окисления углеводородов C_5-C_7 .

Исследования проводили с использованием метода радиоактивных индикаторов. В опытах применяли пропионовую кислоту, меченную радиоуглеродом ^{14}C в карбонильную и метильную группы. Бетта-излучения исходной кислоты и продуктов ее превращений регистрировали с помощью радиометра РЖС-2М. Опыты проводили на установке типа «Эрлифт» периодического действия с полезным реакционным объемом 250 см^3 . В качестве сырья использовали пентановую фракцию Новоград-неицкого НПЗ (ТУ 38—101189—71). Окисление проводили кислородом воздуха при $170-190^\circ$ и давлении 50 атм.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. В 0,25 л исходного углеводородного сырья добавляли $(1-5) \cdot 10^{-3}$ мл кислоты, меченной радиоактивным углеродом в карбонильную или метиль-

ную группу. После смешения смесь загружали в реактор, предварительно отобрав пробу для замера исходной радиоактивности. С помощью азота поднимали давление в реакторе до рабочего (50 атм) и включали обогрев. После достижения заданной температуры в реакторе начинали подачу воздуха. По ходу проведения опытов периодически отбирали пробы отходящего газа, в которых хроматографически определяли содержание кислорода, окиси и двуокиси углерода, метана. Углеродсодержащие продукты реакции после выхода из детектора хроматографа абсорбировались жидким сцинтиллятором ЖС-8 и абсорбат подвергался радиометрическому анализу.

После окончания окисления полученный оксидат подвергали химическому анализу на суммарную кислотность. На хроматографе определяли муравьиную, уксусную, пропионовую кислоты, ацетон, этилацетат, этилпропионат, а также радиоактивность этих продуктов после абсорбции их сцинтиллирующей жидкостью.

На основании результатов анализов сводили баланс по радиоактивности, который был близок к 100%. Это указывает на то, что все основные продукты распада пропионовой кислоты анализировались.

Используя пропионовую кислоту, меченную в карбонильную и метильную группы, удалось идентифицировать основные продукты ее распада. Распределение радиоуглерода между продуктами распада пропионовой кислоты представлено в таблице.

Таблица

Распределение радиоуглерода в продуктах превращения пропионовой кислоты в окисляющейся пентановой фракции углеводородов.
Температура 175°, давление 50 атм, время реакции 5 ч

В исходной смеси	Радио-активность, <i>имп/мин</i>	В продуктах реакции	Радио-активность, <i>имп/мин</i>
Пропионовая кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{14}\text{OOH}$	$1,1 \cdot 10^7$	Оксидат	$7,27 \cdot 10^6$
		в т. ч. муравьиная к-та	$1 \cdot 10^5$
		уксусная к-та	$0,6 \cdot 10^5$
		пропионовая к-та	$6,8 \cdot 10^6$
		другие продукты	$3,1 \cdot 10^5$
		Газообразные продукты	$3,71 \cdot 10^6$
Пропионовая кислота $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,25 \cdot 10^7$	в т. ч. CO_2	$3,68 \cdot 10^6$
		CO	$5 \cdot 10^4$
		Оксидат	$1,24 \cdot 10^7$
		в т. ч. муравьиная к-та	$2,5 \cdot 10^5$
		уксусная к-та	$3,52 \cdot 10^6$
		пропионовая к-та	$8,1 \cdot 10^6$
		другие продукты	$5 \cdot 10^5$
		Газообразные продукты	10^5
		в т. ч. CO_2	$8 \cdot 10^4$
		CO	$1,2 \cdot 10^4$

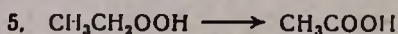
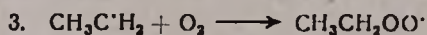
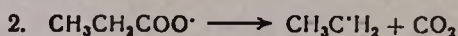
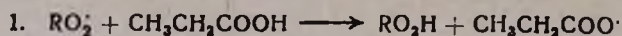
Результаты исследований показали, что пропионовая кислота в условиях жидкофазного окисления углеводов нестабильна. При 180° в условиях окисления пентановой фракции за 5 ч она распадается на 35—40%.

При распаде пропионовой кислоты, меченной в карбонильную группу, образовывалась в основном радиоактивная двуокись углерода (85—90%), а меченной в метильную группу—уксусная кислота (~80%). В незначительных количествах в обоих случаях образовывались также радиоактивная муравьиная кислота и эфиры пропионовой и уксусной кислот.

Таким образом, в условиях окисления углеводов бензиновых фракций нефти пропионовая кислота подвергается в основном окислительному декарбоксилированию с образованием преимущественно уксусной кислоты.

Контрольные опыты показали, что в аналогичных условиях распад пропионовой кислоты составляет 4%.

Исходя из полученных экспериментальных результатов по распределению радиоактивного углерода в продуктах превращения меченой радиоуглеродом в карбонильную и метильную группы пропионовой кислоты и литературных данных [7, 8] по механизму сопряженного декарбоксилирования, можно предложить следующие основные превращения пропионовой кислоты в условиях окисления углеводов:



Несмотря на то, что энергия разрыва С—Н-связи значительно слабее энергии разрыва связи О—Н в кислоте (на 12—14 ккал/моль), перекисный радикал RO_2 может легко реагировать по реакции (1) вследствие проявления полярного фактора [9, 10]. Превращение гидроперекиси в уксусную кислоту (реакция 5) может осуществляться через образование промежуточного продукта с присутствующими в системе альдегидами [11, 9] или через молекулярные продукты—этиловый спирт и ацетальдегид [9].

ՊՐՈՊԻՈՆԱԹԻԿԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍԻՆ C_5 — C_7 ԱՄԵՆԱԶՐԱՍԻՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿ ՅԱԶԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Վ. Մ. ԴԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպիոնաթթվի կայունությունը հեղուկ ֆազում նազթի պենտանային բաղադրամասի օքսիդացվող ածխաջրածինների պայման-

ներում (170° — 190° ջերմաստիճան, 50 մթն ճնշում): Ռադիոակտիվ իզոտոպների մեթոդով հաստատվել է, որ ուսումնասիրված պայմաններում պրոպիոնաթթուն անկայուն է և հիմնականում փոխարկվում է ածխաթթու գազի և քացախաթթվի: Ներկայացվել է պրոպիոնաթթվի դեկարբոքսիլման ունակցիայի հնարավոր մեխանիզմը և նրանից քացախաթթվի ստացումը:

CONCERNING THE STABILITY AND THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF PROPIONIC ACID IN THE LIQUID-PHASE OXIDATION OF HYDROCARBONS C_5 — C_7

V. M. DAYAN

The stability of propionic acid under liquid phase oxidizing conditions of hydrocarbons of the pentane oil fraction at 170 — 190° and 50 atm has been studied. By means of a radioactive isotope method it has been determined that propionic acid, under above conditions, is unstable and decomposes mainly into CO_2 and acetic acid. A possible reaction mechanism of propionic acid decarboxylation and formation of acetic acid has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Ota, K. Kagami, Repts Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, № 3, 90, 1961, РЖХ, 2Л28, 1962.
2. N. Ota, I. Jamakava, K. Kagami, C. Ivakura, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 18, 743 (1960); РЖХ, 6Ж44, 1962.
3. Д. В. Мушенко, Г. Н. Гвоздовский, Г. Н. Игнатьева, М. И. Таммик, Химия в технология топлив и масел, № 6, 10 (1965).
4. Англ. пат., № 767290, 1957 г., РЖХ, 58694П, 1959.
5. Англ. пат., № 771991, 1957 г., РЖХ, 27612П, 1960.
6. К. Ямакова, РЖХ, 19Н35, 1967.
7. Н. И. Мицкевич, Б. В. Ерофеев, Декарбоксилирование карбоновых кислот, Изд. «Наука и техника», Мянск, 1970.
8. И. В. Березин, А. М. Рагимова, ЖФХ, 34, 581 (1962).
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денигов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965.
10. M. Szwarc, J. Smid, J. Chem. Phys., 27, 421 (1957).
11. C. F. Wurster, L. J. Durham, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 80, 327, 332 (1958).